DARSTELLUNG
UND
EIGENSCHAFTEN
CYCLISCHER UND ACYCLISCHER
SELEN-STICKSTOFF-VERBINDUNGEN

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim
Fachbereich Chemie
der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
in Frankfurt am Main

von Diplom-Chemiker
KARL-LUDWIG WEBER
aus Königstein im Taunus

Frankfurt am Main
1984

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41523703_0012

DARSTELLUNG
UND
EIGENSCHAFTEN
CYCLISCHER UND ACYCLISCHER
SELEN - STICKSTOFF - VERBINDUNGEN

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim
Fachbereich Chemie
der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
in Frankfurt am Main

von Diplom-Chemiker
KARL-LUDWIG WEBER
aus Königstein im Taunus

Frankfurt am Main
1984

Gedruckt mit Genehmigung des Fachbereiches Chemie der
Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main

Dekan	Prof. Dr. E. Fries
1. Gutachter	Prof. Dr. H. Bock
2. Gutachter	Prof. Dr. H.W. Roesky
Tag der mündlichen Prüfungen	19. Juni 1984
Tag der Promotion	19. Juni 1984

Es ist mir in den Wissenschaften gegangen wie einem, der früh aufsteht, in der Dämmrung die Morgenröte, sodann aber die Sonne ungeduldig erwartet und doch, wie sie hervortritt, geblendet wird.

J.W. von Goethe

Für Britta
und in Dankbarkeit
meinen Eltern
gewidmet

Diese Arbeit wurde unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. W. Roesky in der Zeit von November 1980 bis Dezember 1983 am Anorganisch-Chemischen-Institut der Universität Göttingen durchgeführt.

Mein besonderer und herzlicher Dank gilt meinem verehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. H. W. Roesky

für seine freundliche und großzügige Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit und für sein stets förderndes wissenschaftliche und menschliche Interesse.

Den Mitarbeitern des Arbeitskreises danke ich für wertvolle Diskussionen.

Mein Dank gilt ferner den Herren Chemielaboranten J.Schimkowiak und H.G.Schmidt für ihre Bemühungen.

Den Herren Prof.Dr.G.M.Sheldrick, Dr.M.Noltemeyer, Dr.P.G.Jones, Prof.Dr.H.Fuess, Dr.J.W.Bats sowie Fräulein W.Pinkert danke ich für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen, den Herren Dr.G.Elter, W.Zolke, Dr.D.Böhler, G.Schöne und W.Henneke für die Aufnahmen der NMR-, MS-, IR- und Raman-Spektren.

Allen weiteren Angestellten des Instituts bin ich für ihre Hilfsbereitschaft dankbar.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Einleitung und Aufgabenstellung	-1-
2.	Cyclische Selen-Stickstoff-Verbindungen	-4-
2.1.	Reaktionen lithiierter Silylalkylamine mit Diselendichlorid und Seleninylchlorid	-6-
2.1.1.	Röntgenstrukturanalysen der Cyclen 5 und 6	-10-
2.2.	Reaktionen von disilylierten Aminen und Diaminen mit Seleninylchlorid und Diselendichlorid	-15-
2.2.1.	Umsetzungen von N,N-bis(trimethylsilyl)-substituierten Sulfonsäureamiden, Aminosulfanen und Aminoselenanen	-15-
2.2.2.	Umsetzungen von N,N'-bis(trimethylsilyl)-substituierten Diimiden und Diaminen	-18-
2.3.	Diskussion der Spektren von 5, 6, 8, 10, 12 und 16	-20-
2.3.1.	Massenspektren	-20-
2.3.2.	Kernresonanzspektren	-23-
2.3.3.	Infrarotspektren	-24-
2.4.	Experimenteller Teil	-27-
2.4.1.	Allgemeines	-27-
2.4.2.	Darstellungen von 5, 6, 8, 10, 12 und 16	-28-
3.	Acyclische Selen-Stickstoff-Verbindungen	-32-
3.1.	Selendiimide und Selenimide	-32-
3.1.1.	Darstellung und Reaktionen der Selendiimide	-32-
3.1.2.	Darstellung und Eigenschaften der Selenimide	-34-
3.1.3.	Diskussion der Infrarotspektren von 17 - 21	-36-
3.2.	Reaktionen monosilylierter Amine mit Diselendichlorid und Seleninylchlorid	-38-
3.2.1.	Umsetzungen mit N-Trimethylsilyl-triphenyliminophosphoran	-38-
3.2.2.	Umsetzungen mit N-Trimethylsilyl-N-t.-butylamino-Se-phenylselenan	-40-
3.2.3.	Diskussion der Spektren von 25 - 29	-41-
3.2.3.1.	Massenspektren	-41-
3.2.3.2.	Kernresonanzspektren	-43-
3.2.3.3.	Infrarotspektren	-44-
3.3.	Röntgenstrukturanalysen von 20 und 25	-46-
3.4.	Experimenteller Teil von 17 - 21 und 25 - 29	-52-

		Seite
4.	Reaktionen zur Darstellung weiterer selenhaltiger Cyclen	-58-
4.1.	Reaktion des Diphenyldiselenid mit Silber(I)-hexafluoroarsenat	-58-
4.2.	Reaktion des Selendicyanid mit Hexafluoraceton	-59-
4.3.	Röntgenstrukturanalysen von 30 und 31	-61-
4.4.	Experimenteller Teil von 30 und 31	-69-
5.	Umsetzungen von Tri-t.-butylanilin mit Chalkogen(oxi)chloriden und Reaktionen der Produkte	-71-
5.1.	Umsetzungen von Tri-t.-butylanilin mit Chalkogen(oxi)chloriden	-71-
5.1.1.	Röntgenstrukturanalyse von 38a	-74-
5.2.	Benzodithiazoliumsalze	-77-
5.2.1.	Darstellung durch Umsetzungen des Benzodithiazols 35a mit Elementhalogeniden	-77-
5.2.2.	Darstellung durch Anionenaustauschreaktionen von 4,6-Di-t.-butylbenzo-1,2,3-dithiazolium-chlorid	-79-
5.2.3.	Ringöffnungsreaktionen von 4,6-Di-t.-butylbenzo-1,2,3-dithiazolium-chlorid	-80-
5.2.4.	Röntgenstrukturanalysen von 37d und 44a	-82-
5.3.	Cyclisierungsversuche zu Benzooxathia-(selena)zoliumsalzen	-88-
5.4.	Diskussion der Spektren von 34, 37, 37b-f, 38a, 40, 42 - 45 und 47 - 49	-89-
5.4.1.	Massenspektren	-89-
5.4.2.	Kernresonanzspektren	-92-
5.4.3.	Infrarotspektren	-94-
5.5.	Experimenteller Teil von 34, 37, 37b-f, 38a, 40, 42 - 45 und 47 - 49	-97-
6.	Zusammenfassung	-106-
7.	Literaturverzeichnis	-110-

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Das chemische Element Selen wurde 1817 von Berzelius als letztes der Homologen Sauerstoff, Schwefel und Tellur bei der Aufarbeitung von Bleikammerschlämmen der Schwefelsäurefabrikation entdeckt[1]. Es dauerte jedoch etwa hundert Jahre - bis 1920 waren lediglich etwa 200 Publikationen über Selenarbeiten erschienen[2] - bis die Chemie des Selens auf ein breiteres Interesse stieß. Heute werden Selen und seine Verbindungen vor allem in der Elektrophotographie (Xerographie), als Bestandteil von Photozellen und Gleichrichtern, als Zusätze für Legierungen und Gläser oder als Katalysatoren technisch genutzt[3].

Die biochemischen Aspekte des Selens gewannen 1933 an Bedeutung, als man schon länger bekannte Tierkrankheiten (alkali disease und blind staggers) auf chronische bzw. akute Selenvergiftungen zurückführte[4]. Es dauerte weitere zwanzig Jahre bis Pinsent[5] im Bakterium E.coli ein selenhaltiges Enzym mit biologischer Aktivität entdeckte. Heute sind drei weitere Selen-Enzyme bekannt[6]. Zu diesen gehört die in den Erythrozyten vorkommende Glutathionperoxidase, welche den Abbau von Peroxiden mit reduziertem Glutathion nach folgender Gleichung katalysiert:

$$2\ GSH + H_2O_2 \xrightarrow{Kat.} GSSG + 2\ H_2O$$

Clayton und Baumann[7] wiesen 1949 erstmals im Tierexperiment anticancerogene Eigenschaften des Selens nach. Weitere Versuche[8] zeigten, daß Selen präventiv anticancerogen wirksam ist, und statistische Untersuchungen von Schrauzer[9] belegen dies auch für den Menschen.

Die Elementhomologen Schwefel und Selen sind sich in ihrem chemischen Verhalten sehr ähnlich. Organoselenverbindungen besitzen jedoch ein größeres Reduktionspotential als die analogen Organoschwefelverbindungen[2] und sind damit instabiler und reaktiver als diese. Über den Metabolismus des Selens ist wenig bekannt. Nach Ganther[10] wird anorganisches Selen (Selenit oder Selenat) wahrscheinlich durch Sulfhydryl-Metaboliten zunächst zur gleichen Oxidationsstufe wie Schwefel reduziert, um dann,

$$4\ RSH + H_2SeO_3 \longrightarrow RSSeSR + RSSR + 3\ H_2O$$

RSSeSR : Oxidationsstufe S,Se -2/3[11]

ununterscheidbar von Schwefel, in komplexe, organische Moleküle eingebaut zu werden. Die Toxizität beruht dann auf veränderter biologischer Aktivität oder - bei gleicher Aktivität - auf Instabilität, die zu giftigen Zersetzungsprodukten führt.

Das Interesse, das dem essentiellen Spurenelement Selen auch schon in der Öffentlichkeit[12] entgegengebracht wird, und die ungeklärten Fragen des mit dem Schwefelmetabolismus eng gekoppelten Selenmetabolismus veranlaßten uns, einen Beitrag zur Grundlagenchemie des Selens zu leisten. Als Untersuchungsgebiet wählten wir die Selen-Stickstoff-Chemie. Während cyclische und acyclische Schwefel-Stickstoff-Verbindungen[13)14] vielfach beschrieben werden, gibt es lediglich zwei, strukturell untersuchte, hochexplosive Se-N-Cyclen[15)16] und - herausgegriffen aus der Palette der möglichen acyclischen Verbindungen - keine bei Raumtemperatur stabile Selenimide $R-N=SeR_2$, Selendiimide R-N=Se=N-R oder Seleninylamine R-N=Se=O (R=Alkyl,Aryl).

Ziel dieser Arbeit war es, neue stabile Verbindungen mit einer oder mehreren Se-N-Bindungen zu synthetisieren und charakterisieren. In Anlehnung an die präparative S-N-Chemie, die sich in großem Maße der Spaltung von Silicium-Stickstoff-Bindungen durch Schwefelhalogenide bedient[14)17], sollten silylierte bzw. metallierte Amine und im Fall des Tri-t.-butylanilin ein protoniertes Amin vornehmlich mit Diselendichlorid und Seleninylchlorid zur Reaktion gebracht werden. Im Rahmen der Untersuchungen mit Tri-t.-butylanilin sollten auch die Reaktionen mit Thionylchlorid und Dischwefeldichlorid und deren Reaktionsprodukte untersucht werden. Erstmals sollen von Se-N-Verbindungen die chemischen Verschiebungen der ^{77}Se-Kerne gemessen werden. Die beiden Selenisotope ^{77}Se (I = +1/2) und ^{75}Se (γ-Emitter) ermöglichen zwei zukunftsträchtige Meßsonden zum Studium des Selenmetabolismus. Die ^{77}Se-Kernresonanzspektroskopie wurde bisher hauptsächlich auf Organoselenverbindungen angewendet[2].

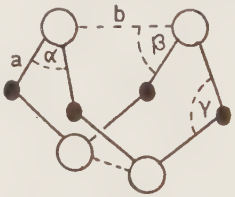
Bei den durchgeführten Reaktionen war es in der Regel nicht möglich, alle Produkte zu isolieren. Stöchiometrische Reaktionsgleichungen waren daher nur selten formulierbar. Bei den Umsetzungen anfallende explosive, meist unlösliche Feststoffe wurden aus Sicherheitsgründen nicht eindeutig charakterisiert.

Viele Umsetzungen werden dann im Text mit in Klammern angegebenen Reaktionsbedingungen ohne experimentellen Teil erwähnt, wenn keine definierten Produkte identifiziert werden konnten. Folgende Abkürzungen werden benutzt: Me(Methyl) - Ph(Phenyl) - Ts(Tosyl) - Ad(Adamant-1-yl).

2. Cyclische Selen-Stickstoff-Verbindungen

24 Jahre nach der Entdeckung des Tetraschwefeltetranitrids[18] fanden Wöhler und Espenschied[19] 1859 bei der Reaktion von trockenem NH_3-Gas mit festem Selentetrachlorid ein hellrotes, zu heftigen Explosionen neigendes Selennitrid $(SeN)_x$. Obwohl eine Analogie zwischen beiden Nitriden nahelag, gelang erst Jander et.al.[15] über hundert Jahre später durch Röntgenstrukturanalyse der eindeutige Nachweis, daß es sich um tetrameres Selennitrid (x=4) $\frac{1}{\equiv}$ handelt.

$\frac{1}{\equiv}$ entsteht bei Umsetzungen von Se(IV)-Verbindungen mit NH_3. Die besten Ausbeuten werden bei der Reaktion von $SeCl_4$ mit flüssigem NH_3 bei 60°C in einem Autoklaven[20] berichtet. Die gewöhnlich entstehende Modifikation des Se_4N_4, die dem S_4N_4-Molekül[21] nicht isostrukturell ist, läßt sich durch Umkristallisieren aus flüssigem Ammoniak bei +70°C in eine metastabile, dem S_4N_4 isostrukturelle Modifikation umwandeln[15,22].



Se
N

α: 102.1°
β: 89.2°
γ: 113.6°
a: 177(3) pm
b: 274.8(9) pm

S_4N_4 dient als leicht zugängliches und gut handhabbares Edukt für die Synthese cyclischer und acyclischer S-N-Verbindungen[14]. Eine analoge Chemie des in organischen Solventien unlöslichen $\frac{1}{\equiv}$ ist wohl wegen dessen extremer, explosiver Eigenschaft[20,21,23] nicht bekannt. Nur wenige Reaktionen, die zudem zur Zersetzung des Se-N-Cyclus führen, sind beschrieben[23].

$$2\ \tfrac{1}{\equiv} + 2\ Br_2 + 16\ HBr \xrightarrow{CHCl_3} 2\ (NH_4)_2SeBr_6 + 2\ SeBr_4$$
$$\not\longrightarrow\ Se_4N_4Br_4$$

$$0{,}5\ \tfrac{1}{\equiv} + 4\ SOCl_2 + 4\ H_2O \longrightarrow (NH_4)_2SeCl_4(SO)_2 + SeCl_4 + O_2$$
$$\not\longrightarrow\ Se_4N_3Cl \qquad\qquad + 2\ SO_2$$

Die Polymerisationen des S_4N_4 zu $(SN)_x$[24] lassen sich nicht auf $\frac{1}{\equiv}$ übertragen, da es im Vakuum bis 220°C wenig flüchtig ist und sich oberhalb dieser Tem-

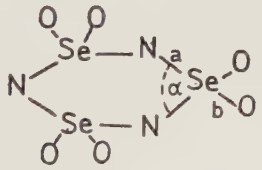
peratur zu Selen und Stickstoff zersetzt[22].

Auch chemische Synthesen des $(SeN)_x$ gelingen nicht, während sie für $(SN)_x$ bekannt sind[25]. Die Reaktionen von Se_2Cl_2 oder $SeBr_4$ mit Trimethylsilylazid in CH_3CN oder CH_2Cl_2 ergeben nach Stickstoffentwicklung dunkle, unlösliche, äußerst explosive Feststoffe, die nur IR-spektroskopisch charakterisiert werden[26].

Bei der Ammonolyse von Selenonylfluorid bzw. Dimethylselenat entsteht das nur bei tiefen Temperaturen stabile Diamid der Selensäure, dessen Thermolyse (1. Bildung von Selenonylimid 2. Trimerisierung 3. Deprotonierung) ein komplexes Produktgemisch ergibt, das das Ammoniumsalz $\underline{\underline{2}}\underline{\underline{a}}$ enthält[27].

$$\text{1.}\downarrow\ 3\ SeO_2(NH_2)_2 \xrightarrow{-60^\circ C} (NH_4^+)_3(Se_3N_3O_6^{3-})\ \underline{\underline{2}}$$
$$(\ 3\ SeO_2NH + 3\ NH_3 \xrightarrow{2.} (SeO_2NH)_3 + 3\ NH_3\ ) \uparrow \text{3.}$$

Durch Kationenaustausch[28] lassen sich die Silber-, Thallium- oder Kaliumsalze $\underline{\underline{2}}\underline{\underline{b}}$-$\underline{\underline{d}}$ darstellen. Die Röntgenstrukturanalyse von $\underline{\underline{2}}\underline{\underline{d}}$[16] zeigt für das Anion einen Tri-λ^6-selenatriazinring.



α: 113.0°
a: 176.9(11) pm
b: 160.2(8) pm

$\underline{\underline{2}}\underline{\underline{b}}$ ist wie $\underline{\underline{1}}$ explosiv und reagiert nicht mit Methyliodid zu einem ungeladenen Ring $\underline{\underline{2}}\underline{\underline{e}}$, sondern unter Zersetzung[29].

$$\underline{\underline{2}}\underline{\underline{b}} + 3\ MeI \longrightarrow AgI + I_2 + Se_8 + H_2SeO_3 + Ag_2Se\ \ldots$$
$$\not\longrightarrow (Se_3N_3O_6Me_3)\ \underline{\underline{2}}\underline{\underline{e}}$$

Für das tetramere $(NH_4^+)_4(Se_4N_4O_8)^{4-}$ existiert lediglich ein papierchromatographischer Befund[29].

Das Ammoniumsalz der im freien Zustand nicht bekannten Monoamidoselensäure entsteht bei der Ammonolyse von Kaliumdiselenat[30]. Es reagiert mit Silbernitrat zum Silbersalz $\underline{3}$[31], das

$$(NH_4^+)(SeO_3NH_2^-) \xrightarrow{AgNO_3} (Ag^+)_3(SeO_3N^{3-})\ \underline{3}$$

zwar keine cyclische Verbindung ist, das aber deswegen von

Interesse ist, weil die Röntgenstrukturanalyse der α-Modifikation den kürzesten, bisher gemessenen Se-N-Abstand aufweist[32].

2.1. Reaktionen lithiierter Silylalkylamine mit Diselendichlorid und Seleninylchlorid

Scheinbar sind elektronenziehende Substituenten zur Stabilisierung von Selenazylringen ungeeignet. So reagiert CF_3SeCl mit Trimethylsiliylazid bei tiefen Temperaturen ohne Nachweis von Zwischenprodukten zu Bis(trifluormethyl)diselenan und nicht zu einem tetrameren Selenazylderivat[33].

$$2\ CF_3SeCl + 2\ Me_3SiN_3 \xrightarrow{-70^\circ C} CF_3SeSeCF_3 + 3\ N_2 + 2\ Me_3SiCl$$

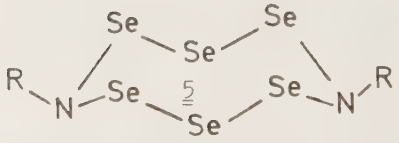
$$\not\longrightarrow (CF_3SeN)_4$$

Dagegen konnten wir durch Verwendung sperriger Substituenten cyclische Se-N-Verbindungen darstellen[34]. Überraschend entstehen bei der Umsetzung von lithiierten N-Trimethylsilyl-t.-butylamin 4 mit Seleninylchlorid bzw. Diselendichlorid statt der in Analogie zur S-N-Chemie erhofften Selendiimide oder Seleninylamine die Cyclen 1,5-Di-t.-butyl-2,3,4,6,7,8-hexaselena-1,5-diazocin 5 und 1,3,6,8,11,13-Hexa-t.-butyl-2,4,5,7,9,10,12,14,15-nonaselena-1,3,6,8,11,13-hexaazacyclopentadecan 6.

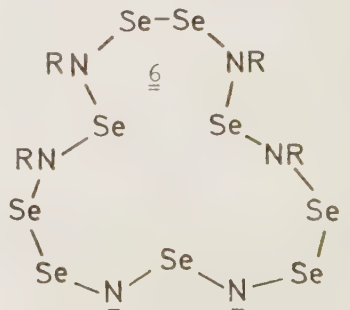
$$Me_3C\text{-}N(SiMe_3)Li\ (4) + SeOCl_2 \xrightarrow[THF]{-78^\circ C} LiCl + (Me_3Si)_2O + Me_3SiCl + 5 + 6 + (Me_3CNSeO)_x + Me_3CNH_3Cl + Se_8$$

$$4 + Se_2Cl_2 \xrightarrow[THF]{-78^\circ C} LiCl + Me_3SiCl + 5 + 6 + Se_8 + Me_3CNH_3Cl$$

$$4 \xrightarrow[Se_2Cl_2]{SeOCl_2} \not\longrightarrow Me_3C\text{-}N{=}Se{=}O + Me_3C\text{-}N{=}Se{=}N\text{-}CMe_3$$



R = $-CMe_3$



Die Reaktionsverläufe sind komplex und ungeklärt. Bei beiden Umsetzungen bilden sich Lithiumchlorid, Trimethylchlorsilan und, in der Umsetzung mit $SeOCl_2$, auch Hexamethyldisiloxan, welche ^{1}H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Nach Abziehen der flüchtigen Komponenten im Vakuum kann aus dem öligen, übelriechenden, dunkelroten Rückstand nach Aufnehmen mit Toluol fraktioniert kristallisiert werden. Zunächst fallen amorphe, weiße Feststoffgemische an, dann - nach mehreren Tagen bei -15°C - 5 und - nach einigen Wochen - 6. 5 ist zunächst mit weißem Feststoff verunreinigt, kann von diesem jedoch durch Waschen mit kaltem Aceton gereinigt werden. Später kristallisiert neben 5 bereits 6, und wird von diesem nach Umkristallisieren aus heißem Glyme-Toluol am besten mechanisch separiert.

Das weiße Feststoffgemisch kann nicht eindeutig charakterisiert werden. Es ist chloridhaltig (LiCl) und zeigt im IR-Spektrum starke Absorptionen der N-H-Valenzschwingung von quartären Ammoniumverbindungen (Me_3C-NH_3Cl). Es liegen jedoch weitere Komponenten vor, da auch Absorptionsfrequenzen der >Se=O-Schwingung beobachtet werden, und das Gemisch luft- und feuchtigkeitsempfindlich ist. Es erinnert an die Reaktionsprodukte der Umsetzung von $SeOCl_2$ mit Methylamin in Methylenchlorid bei tiefen Temperaturen[35]. Dabei zunächst aufgetretene Trennprobleme des Produktes von mitausgefallenem Hydrochlorid konnten durch Aufarbeiten bei -35°C (Filtration des Hydrochlorids und Einengen des Filtrats) gelöst werden. Der Rückstand besteht aus einer farblosen, übelriechenden Substanz der Zusammensetzung $(CH_3NOSe)_x$ (polymeres Methylseleninylamin)[35].

$$3\ MeNH_2 + SeOCl_2 \xrightarrow[CH_2Cl_2]{-40^\circ C} 2\ MeNH_3Cl + (MeNSeO)_x$$

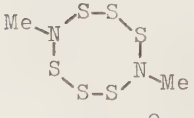
Im festen Zustand ist $(CH_3NOSe)_x$ einigermaßen stabil. Beim vorsichtigen Erwärmen tritt stufenweise Polymerisation, die IR-spektroskopisch verfolgt wird, ein. Die IR-Spektren werden für verschiedene Isomere des Dimeren (x=2) interpretiert. Bei -20°C liegt bereits ein gelbliches Öl vor und bei +20°C eine rote, hochviskose, unlösliche Masse, dessen IR-Spektrum mehrere Se=O-Absorptionsbanden zeigt. Ein Zusammenhang zwischen $(MeNSeO)_x$ und einer (mehrerer) Komponente(n) des weißen Feststoffgemisches der Reaktion, die zu 5 und 6 führt,

liegt nahe, denn letzteres färbt sich bei Raumtemperatur ebenfalls allmählich rot und zeigt im IR-Spektrum >Se=O-Absorptionen, die sich während der Alterung ändern, und die bei verschiedenen Fraktionen entsprechend unterschiedlicher Polymerisationsgrade nicht identisch sind.

5 bzw. 6 bilden rote bzw. gelbe Kristalle, die nicht luft- oder feuchtigkeitsempfindlich sind. Bei Raumtemperatur lösen sie sich wenig in organischen Solventien, und heiße Lösungen sind luftempfindlich. 5 und 6 sind thermisch stabil und zeigen im Gegensatz zu den Cyclen 1 und 2 keine explosiven Eigenschaften. Während 6 wegen der sterischen Abschirmung der t.-Butylgruppen, die aus der Ringebene abwechselnd nach oben und unten ragen (s.Kap.2.1.1.) , nicht als Edukt für weitere Synthesen geeignet scheint, kann 5 leicht von einer Seite der Ringebene angegriffen werden, da die beiden t.-Butylgruppen auf der anderen Seite cis-ständig angeordnet sind (s.Kap.2.1.1.). Da die Ausbeuten an 5 nicht sehr groß sind, unterblieben bisher Reaktionen.

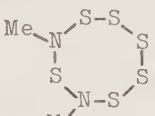
Die Komplexierung von 5 bzw. 6 mit $W(CO)_5THF$, $Pt(PPh_3)_2C_2H_4$ (CH_2Cl_2 , 20°C) und $Fe_3(CO)_{12}$ (Toluol , 100°C) gelingt in kleinen Ansätzen nicht. Kürzlich konnte das S_8-Molekül an Ag^+ koordiniert werden[36] , doch eine analoge Komplexierung des N_2Se_6-Ringes scheitert an der Zersetzlichkeit von 5 in SO_2.

N,N-Dimethyl-hexathiadiazocine werden durch Umsetzung von Methylamin und S_3Cl_2 dargestellt[37]. Im Gegensatz zu 5 zersetzen sie sich nach einigen Tagen. Durch Säulenchromatographie werden Konstitutionsisomere, die sich vor allem im Schmelzverhalten unterscheiden[38], getrennt.



Fp.: 77°C

Fp.: 25°C



Fp.: 30°C

In diesem Zusammenhang interessierte uns : 1) Warum werden in der Reaktion von 4 mit $SeOCl_2$ bzw. Se_2Cl_2 ausgerechnet die acht- und fünfzehngliedrigen Ringe gebildet? 2) Können neben

dem 1,5-Isomeren 5 auch andere Isomere entstehen?

Die letzte Frage kann nicht beantwortet werden. Verschiedene Schmelzpunktproben der Kristalle 5 ergeben keine auffallenden Abweichungen. Dennoch ist die Bildung anderer Isomere, deren Trennung durch chromatographische Methoden wegen der geringen Löslichkeit von 5 unmöglich ist, nicht auszuschließen.

Zur Beantwortung der ersten Frage werden weitere Versuche mit geänderten Reaktionsbedingungen durchgeführt. Die Umsetzung von zwei statt einem Equivalent $SeOCl_2$ mit 4 (THF , -78°C) führt ebenfalls zu 5 und 6. In Ether als Solvens entstehen ausschließlich weiße Feststoffgemische, die nicht charakterisiert werden können. Der Einfluß des Lösungsmittels auf Reaktionen von 4 wird auch bei der Darstellung von Bis(trimethylsilyl)t.-butylamin, die nur in THF gelingt, beobachtet[39]. Entscheidenden Einfluß auf die Art des Produktes hat der Alkylsubstituent am Stickstoff. Bei der Reaktion des Bis(trimethylsilyl)methylamin mit Se_2Cl_2 (THF , -78°C) findet quantitative Abscheidung von elementarem Selen statt. Lithiiertes Trimethylsilyl-adamant-1-ylamin 7, das in situ aus dem Amin und Methyllithium in THF bei -78°C erzeugt wird, reagiert mit $SeOCl_2$ oder Se_2Cl_2 zu einem goldgelben, luftunempfindlichen Produkt 8 der Zusammensetzung $(AdNSe_2)_x$.

$$\underset{7}{Ad\text{-}N\langle^{Li}_{SiMe_3}} + SeOCl_2 \xrightarrow[THF]{-78^\circ C} Me_3SiCl + LiCl + \underset{8}{(AdNSe_2)_x}$$

$$7 + Se_2Cl_2 \xrightarrow[THF]{-78^\circ C} Me_3SiCl + LiCl + 8$$

8 ist bei Raumtemperatur in CS_2 wenig und in anderen organischen Solventien nicht löslich. In der Siedehitze löst es sich nur in Toluol und kann von ungelöstem, weißem Nebenprodukt dekantiert werden. Dieses zeigt im IR-Spektrum eine starke Absorptionsbande im Bereich der Carbonylschwingung. Da 7 im Gegensatz zu 4 mit $SeOCl_2$ ohne Hexamethyldisiloxanabspaltung reagiert, kann angenommen werden, daß bei der Erzeugung von 7 auch eine Metallierung an einem Kohlenstoffatom stattfindet, das dann durch $SeOCl_2$ oxidiert wird. Das Auftreten von polymeren, weißen Nebenprodukten wird bei der Umsetzung von 7 mit Se_2Cl_2 nicht beobachtet. Das IR-Spektrum des mehrmals aus heißem Toluol umgefällten Rohproduktes der $SeOCl_2$-Reaktion ist mit

Ausnahme einer schwachen Absorption um 1700 cm^{-1} mit der des fast sauber anfallenden Produktes der Se_2Cl_2-Reaktion identisch.

Die Unlöslichkeit von 8 erlaubt leider keine Molekulargewichtsbestimmung, und auch die Züchtung von zur Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristallen gelingt nicht. 8 zersetzt sich zwischen 160 und 170°C, und die entstandene schwarze Masse zeigt bis 250°C keinen Schmelzpunkt. Die Charakterisierung erfolgt durch Elementaranalyse, Massen- und IR-Spektroskopie. Über die Ringgröße lassen sich keine Aussagen treffen, doch scheidet ein achtgliedriger Ring aufgrund der Zusammensetzung aus.

Der größte bisher beschriebene S-N-Ring mit der Koordinationszahl zwei am Schwefel ist zwölfgliedrig[40]. Die Stabilisierung erfolgt dabei durch elektronenziehende Substituenten am Stickstoffatom. Außerdem werden weitere Ringe mit vier bis zehn Ringatomen beschrieben[41].

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß sperrige Gruppen Se-N-Ringe stabilisieren können. Die Größe des Substituenten hat dabei einen Einfluß auf die Art des Ringes. Die Bildung polymerer Nebenprodukte nimmt mit steigender Raumbeanspruchung des Substituenten ab. Se_2Cl_2 ist ein geeigneteres Reagens als $SeOCl_2$.

2.1.1. Röntgenstrukturanalysen der Cyclen 5 und 6

Die Kristalldaten und Daten der Strukturlösung sind in Tabelle 1 angegeben. Abbildung 1 zeigt eine perspektivische Ansicht der gefundenen Konformationen von 5 und 6, die als Kronen beschreibbar sind. Die aus den Atomkoordinaten (Tab. 2) bestimmten wichtigsten Bindungswinkel und Bindungsabstände sowie die Atomnummerierungen sind in Abbildung 2 enthalten.

Die Röntgenstrukturanalysen ergeben für den Se_6N_2-Ring eine Konformation, die der von achtgliedrigen Schwefel- oder Selenmolekülen ähnlich ist und beweisen den fünfzehngliedrigen Ring für 6.

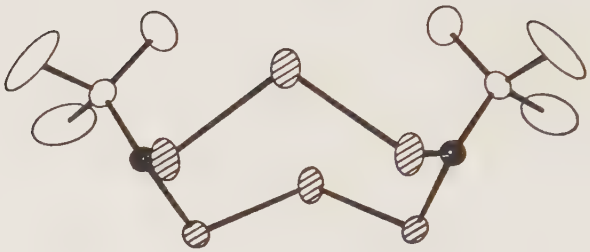
Der mittlere Se-Se-Abstand von 233.5 pm für 5 und 6 ist innerhalb der Meßgenauigkeit für alle Bindungen gleich und entspricht dem Wert von 233.6(6) pm in Se_8[42]. Auch die Abweichungen der einzelnen Se-N-Abstände vom Mittelwert von 184 pm liegen innerhalb der Meßgenauigkeit. Diese Werte liegen im Bereich der berechneten Se-N-Einfachbindung (185 pm)[15] und sind mit denen von acyclischen Diaminoselenanen (182 - 184 pm)[43][44] vergleichbar. Sie sind allerdings erheblich länger als in 1 (178 pm)[15] oder 2 (177 pm)[16], in denen eine Delokalisation der π-Elektronen zur Erklärung der kürzeren Bindungen angenommen wird.

Der fünfzehngliedrige Ring in 6 wird durch drei kurze intramolekulare Kontakte (Se(1) - Se(4) = 335.5(3) pm (zweimal) und Se(4)-Se(4) = 338.6(3) pm) stabilisiert. Diese Kontaktabstände sind ungefähr 60 pm kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien der Selenatome[45]. Etwas längere Se-Se-Abstände werden zwischen den Molekülen gefunden und konstituieren die Packung : 361.9(1) pm in 5 und 350.2(2) pm in 6.

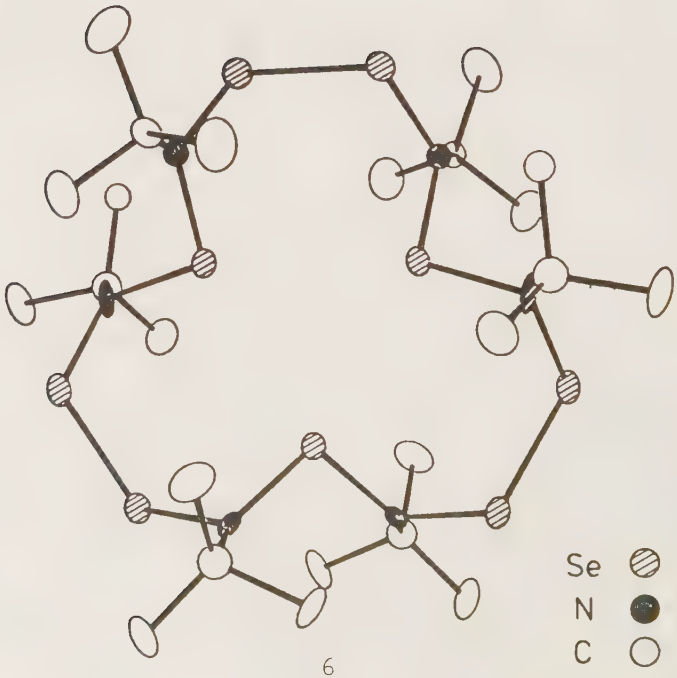
Tabelle 1 : Kristalldaten[34]

Verbindung	5	6
Formel	$C_8H_{18}N_2Se_6$	$C_{24}H_{54}N_6Se_9$
Raumgruppe	$P\bar{4}2_1m$	C2/c
a	913.5(1)	911.4(3) pm
b	913.5(1)	2254.1(6) "
c	1015.8(2)	2014.2(4) "
β	-	100.11(2) (°)
V	847.6(2)	4074(3) x 10^6 pm^3
Z	2	4
$D_{berechnet}$	2.413	1.854 g/cm^3
Reflexe(g)	2932	2059
Reflexe(u)	671	1845
Reflexe(a)	635 $I > 0.5\sigma(I)$	1314 $I > 1\sigma(I)$
R	0.05	0.093
R_w	0.036	0.067

Abbildung 1



5



6

Tabelle 2 : Atomkoordinaten

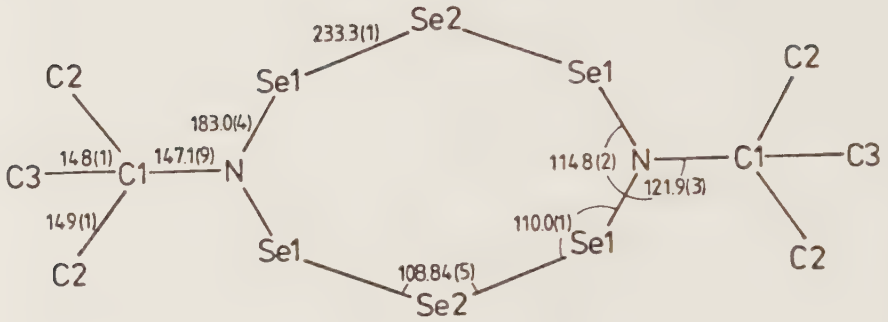
Verbindung 5

	x	y	z
Se(1)	0.47250(7)	0.73378(7)	0.90338(7)
Se(2)	0.67120(7)	-0.17120(7)	0.78717(11)
N	0.3010(5)	0.8010(5)	0.8325(6)
C(1)	0.2406(6)	0.7406(6)	0.7098(8)
C(2)	0.0781(10)	0.7595(15)	0.7096(13)
C(3)	0.3105(10)	0.8105(10)	0.5946(11)

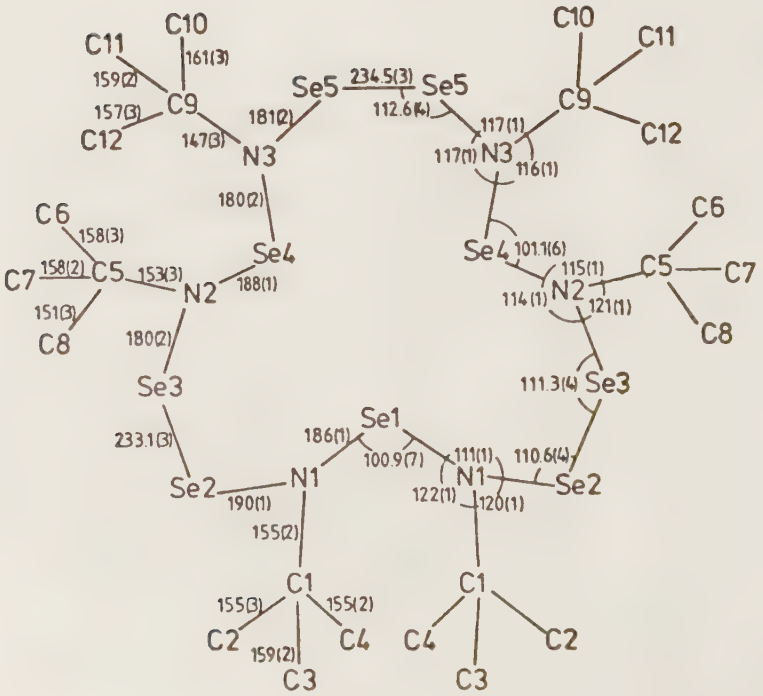
Verbindung 6

	x	y	z
Se(1)	0.5	0.2389(1)	0.25
Se(2)	0.5003(4)	0.1939(1)	0.1053(1)
Se(3)	0.4152(4)	0.2794(1)	0.0456(1)
Se(4)	0.4731(4)	0.3674(1)	0.1647(1)
Se(5)	0.5112(4)	0.5012(1)	0.1929(1)
N(1)	0.413(2)	0.1865(7)	0.1837(7)
N(2)	0.517(2)	0.3439(8)	0.0807(7)
N(3)	0.407(2)	0.4420(8)	0.1460(8)
C(1)	0.246(3)	0.168(1)	0.177(1)
C(2)	0.144(4)	0.223(1)	0.164(1)
C(3)	0.238(4)	0.140(1)	0.248(1)
C(4)	0.223(4)	0.119(1)	0.122(1)
C(5)	0.679(3)	0.354(1)	0.072(1)
C(6)	0.714(3)	0.4225(9)	0.081(1)
C(7)	0.680(3)	0.342(1)	-0.005(1)
C(8)	0.796(4)	0.316(1)	0.116(1)
C(9)	0.244(3)	0.4493(9)	0.1297(9)
C(10)	0.188(4)	0.514(1)	0.104(1)
C(11)	0.182(4)	0.408(1)	0.067(1)
C(12)	0.147(4)	0.436(1)	0.185(1)

Abbildung 2



5



6

2.2. Reaktionen von disilylierten Aminen und Diaminen mit Seleninylchlorid und Diselendichlorid

2.2.1. Umsetzungen von N,N-bis(trimethylsilyl)-substituierten Sulfonsäureamiden, Aminosulfanen und Aminoselenanen

Die Tatsache, daß $SeOCl_2$ mit N-silylierten Verbindungen unter Hexamethyldisiloxanabspaltung reagiert, legt eine Substitution des $SeOCl_2$ durch SeO_2 als Reagens nahe. SeO_2 reagiert jedoch nicht mit disilylierten Mesitylamin in siedendem Toluol. Überraschend ist, daß auch $SeOCl_2$ nach mehrstündigem Rückflußkochen in Ether keine Reaktion eingeht.

$$2,4,6\text{-}Me_3Ph\text{-}NHSiMe_3 \xrightarrow[2.R_3SiCl]{1.BuLi} 2,4,6\text{-}Me_3Ph\text{-}N(SiMe_3)_2$$

Toluol / SeO_2 | Ether / $SeOCl_2$ → keine Reaktion

Wahrscheinlich ist das Stickstoffatom durch die zwei orthoständigen Methyl- und die zwei Silylgruppen so stark abgeschirmt, daß kein Angriff erfolgen kann.

Eine weitere Möglichkeit zur Stabilisierung von Se-N-Bindungen ist die Verwendung "resonanzfähiger" Systeme (s. Kap. 3.2.). Das disilylierte Benzolsulfonsäureamid reagiert mit S_2Cl_2 in Gegenwart von S_8 zu 1,5 - Diphenylsulfonyl - hexathia-1,5-diazocin[46], das thermisch wesentlich stabiler ist als das entsprechende 1,5-Dimethyl-Derivat[38].

$$2\ R\text{-}N(SiMe_3)_2 + 2\ S_2Cl_2 + \tfrac{2}{8}\ S_8 \longrightarrow \text{1,5-Diazocin-Ring (R, S-S, S, N)} + 4\ Me_3SiCl$$

R = $Ph\text{-}SO_2$- Fp.: 162°C

R = Me Fp.: 77°C (Zers.)

Wir konnten durch Umsetzung von N,N-Bis(trimethylsilyl)tosylamid **9**[47] mit Se_2Cl_2 neben Selen und Trimethylchlorsilan ein weißes, amorphes Pulver isolieren, dessen Elementaranalyse ein C/Se-Verhältnis von 7:1 zeigt. Spektroskopische Befunde und die Molekulargewichtsbestimmung legen Struktur **10** nahe.

$$2\ Ts\text{-}N(SiMe_3)_2 + 2\ Se_2Cl_2 \xrightarrow[THF]{-78^\circ C} Ts\text{-}N\langle Se_2 \rangle N\text{-}Ts + 4\ Me_3SiCl + 2/8\ Se_8$$

9 **10**

Ts = $CH_3\text{-}C_6H_4\text{-}SO_2$-

1,3-Ditosyl-2,4-diselena-1,3-diazetidin $\underline{\underline{10}}$, das sich nach wenigen Minuten an der Luft unter Rotfärbung zersetzt, ist in einer trockenen N_2-Atmosphäre längere Zeit haltbar. Es ist in THF oder CH_2Cl_2 gut und in Toluol, Hexan und Ether nicht löslich.

Die Reaktion von $\underline{\underline{9}}$ mit $SeOCl_2$ führt zu Selendiimiden und wird in Kap. 3.1. besprochen.

Die verglichen mit $\underline{\underline{5}}$, $\underline{\underline{6}}$ und $\underline{\underline{8}}$ große Instabilität von $\underline{\underline{10}}$ läßt sich durch die Abwesenheit eines sperrigen Substituenten oder durch große Ringspannung des viergliedrigen Ringes erklären.

Zur systematischen Erfassung cyclischer S-N-Systeme werden die Graphendarstellung, die Koordinationszahlen δ und die Oxidationsstufen λ verwendet[48]. Tabelle 3 gibt eine Übersicht der Eigenschaften, Koordinationszahlen und mittleren Oxidationszahlen bisher dargestellter Se-N-Cyclen. Es zeigt sich, daß die explosiven Substanzen hohe Oxidationsstufen am Selen und die Koordinationszahl zwei am Stickstoff haben.

Tabelle 3

Substanz	$\underline{\underline{1}}$	$\underline{\underline{2}}$	$\underline{\underline{5}}$	$\underline{\underline{6}}$	$\underline{\underline{8}}$	$\underline{\underline{10}}$
δ(Se)	$2^{\underline{\underline{}}}$	$4^{\underline{\underline{}}}$	$2^{\underline{\underline{}}}$	$2^{\underline{\underline{}}}$	$2^{\underline{\underline{}}}$	$2^{\underline{\underline{}}}$
δ(N)	2	2	3	3	3	3
Se/N	1/1	1/1	3/1	3/2	2/1	1/1
explosiv	+	+	-	-	-	-
λ(Se)	+ 3	+ 6	+ 2/3	+ 4/3	+ 1	+ 2
luftempf.	-	-	-	-	-	+
Se-N (pm)	178	177	184	184	-	-

Wir untersuchten auch die Reaktionen des N,N-Bis(trimethylsilyl)amino-Se-phenylselenan und des analogen Sulfan $\underline{\underline{11}}$ mit $SeOCl_2$. Während das Selenan stets unter Bildung von Ph_2Se_2 und roten unlöslichen, explosiven Feststoffen - wahrscheinlich eine Mischung aus Selen und $\underline{\underline{1}}$ - reagiert (THF oder Toluol, 0°C oder -78°C, Stöchiometrie 2:1 oder 1:1), ergibt $\underline{\underline{11}}$ unter Erhalt der stabileren S-N-Bindung[50] mit zwei Equivalenten $SeOCl_2$ ein helles luftunempfindliches, nur in heißem DMF lösliches Pulver $\underline{\underline{12}}$. Die

$$\underset{\underline{\underline{11}}}{Ph\text{-}S\text{-}N(SiMe_3)_2} + 2\ SeOCl_2 \xrightarrow[Toluol]{0^\circ C} \underset{\underline{\underline{12}}}{(C_6H_5N_2OSSe)_x} + 2\ Me_3SiCl$$

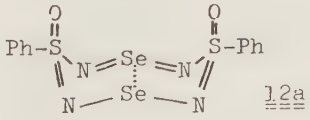
Ausbeute sinkt bei einem Equivalent $SeOCl_2$; in THF anstelle von

Toluol wird quantitativ Selen ausgeschieden. Nach Abfiltrieren des Rohproduktes wird die Mutterlauge im Vakuum eingeengt. Neben Toluol und Me_3SiCl , das ^1H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen wird, wird ein gelbes, im Geruch an S_2Cl_2 erinnerndes Produkt - vermutlich Ph-S-Cl - mitabgezogen. Letzteres erklärt das größere N/S-Verhältnis in 12 im Vergleich zum Edukt 11. Aus dem öligen, dunkelroten und unangenehm riechenden Rückstand können durch Kristallisations- oder Fällungsversuche mit verschiedenen Lösungsmitteln keine weiteren festen Produkte isoliert werden.

12 explodiert bei 180°C schlagartig und erinnert in diesem Verhalten an S_4N_4 und Se_4N_4 . Von der schwerlöslichen Verbindung konnten bislang keine Einkristalle erhalten oder Molekulargewichtsbestimmungen durchgeführt werden. Wegen einer fehlenden Valenz muß 12 mindestens dimer vorliegen und kann formal als Derivat des $S_2Se_2N_4$ aufgefaßt werden.

Das wegen seiner besonderen Leitfähigkeitseigenschaften interessante polymere $(SN)_x$ [51] sollte bei partieller Substitution der Schwefelatome durch Selen wesentliche Veränderungen erfahren. Daher sind die bisher unbekannten Zwischenglieder $S_{4-x}Se_xN_4$ (x = 1,2,3) der Reihe S_4N_4 - Se_4N_4 von prinzipiellem Interesse.

Die Diskussion der Spektren erfolgt im Hinblick auf den für 12 gemachten Strukturvorschlag 12a , der eine Diaminoselenan- und eine Selendiimidobrücke enthält.



12a

Achtgliedrige Ringe mit je einer Diaminosulfan- und Schwefeldiimidobrücke entstehen durch Thermolyse eines Phosphadithiatriazins[52], oder durch Reaktionen von Amidinen mit SCl_2 in Gegenwart von DBU[53]. Transannulare Wechselwirkung - wie für 12a zwischen zwei Selenatomen formuliert - werden für zwei solche Cyclen zwischen den Schwefelatomen durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt.

2.2.2. Umsetzungen von N,N'-bis(trimethylsilyl)substituierten Diimiden und Diaminen

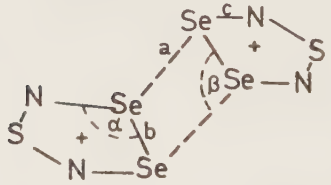
Die Frage nach den Verbindungen $S_{4-x}Se_xN_4$ (x = 1,2,3) lenkt die Aufmerksamkeit natürlich auch auf andere S-Se-N-Cyclen. Thiotrithiazylchlorid S_4N_3Cl und Thiodithiazyldioxid $S_3N_2O_2$ entstehen bei der Reaktion von S_4N_4 mit $SOCl_2$[54]. Nach Garcia[55] reagiert S_4N_4 mit Se_2Cl_2 in $SOCl_2$ zu einem Produkt der Zusammensetzung $SeS_2N_2Cl_5$, was aber von Banister nicht bestätigt wird[54]: Es wird eine Substanz $(SeS_2N_2Cl_2)_x$ gefunden, der vor allem durch IR-spektroskopischen Vergleich mit dem S_4N_3Cl die Struktur $(SeS_3N_3)_2(SeCl_6)$ zugeordnet wird[54].

$$S_4N_4 + Se_2Cl_2 \xrightarrow{SOCl_2} (SeS_3N_3^+)_2(SeCl_6^{2-})$$

Durch Reaktion von N,N,N',N'-Tetrakis(trimethylsilyl)diaminosulfan mit Selentetrachlorid wird das dem dimeren Trithiadiazylchlorid analoge Thiadiselendiazylchlorid $(Se_2SN_2Cl)_2$ dargestellt[22]. Die Röntgenstrukturanalyse des Hexafluoroarsenats, das aus S_4N_4 und $Se_4(AsF_6)_2$ in flüssigem SO_2 entsteht, sichert die Struktur des Kations, das über die Selenatome dimerisiert[56].

$$(Me_3Si)_2N\text{-}S\text{-}N(SiMe_3)_2 + SeX_4 \xrightarrow{CH_2Cl_2} (Se_2SN_2^+)_2(X^-)_2$$

$$S_4N_4 + Se_4(AsF_6)_2 \xrightarrow{SO_2} (Se_2SN_2^+)_2(X^-)_2 \qquad X=AsF_6,Cl,Br$$



a :311.1(2) pm
b:234.5(2) "
c:175(1) "
α: 93.2°(2)
β:89.6°(1)

N,N'-Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid ist ein geeignetes Reagens zur Synthese cyclischer und acyclischer S-N-Verbindungen[17]. Wir fanden, daß es, sein S,S-Dimethylderivat und N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimid mit Se_2Cl_2 oder $SeOCl_2$ zu roten, weißen und braungelben, hydrolyseempfindlichen, in organischen Lösungsmitteln unlöslichen Feststoffen reagieren, deren IR-Spektren noch die nach kleineren Wellenzahlen verschobenen Absorptionsfrequenzen der -N=S=N- bzw. -N=C=N- Schwingungen zeigen. Sie enthalten keine Silylgruppen mehr und werden, da sie

auf Schlag oder Hitze detonieren, nicht weiter untersucht.

Ebenfalls weiße, nicht lösliche und explosive Produkte entstehen bei der Reaktion von Tris(trimethylsilyl)amin mit $SeOCl_2$ in Ether bei -78°C[17].

$$Me_3Si\text{-}N{=}S{=}N\text{-}SiMe_3 + SeOCl_2 \xrightarrow{-78^\circ C} \text{"rot"} + Me_3SiCl + (Me_3Si)_2O$$

$$Me_3Si\text{-}\underset{\underset{Me}{|}}{N}{=}\underset{\underset{Me}{|}}{S}{=}N\text{-}SiMe_3 + \text{"} \xrightarrow{-78^\circ C} \text{"weiß"} + \text{"} + \text{"}$$

$$\text{"} + Se_2Cl_2 \xrightarrow{-78^\circ C} \text{"weiß"} + \text{"} + Se_8$$

$$Me_3Si\text{-}N{=}C{=}N\text{-}SiMe_3 + SeOCl_2 \xrightarrow{-78^\circ C} \text{"gelb"} + \text{"} + (Me_3Si)_2O$$

Bei der Reaktion von N,N'-Bis(trimethylsilyl)-N,N'-dimethylharnstoff 15 mit $SeOCl_2$ im Molverhältnis 2:1 isolierten wir 1,3,5,7-Tetramethyl-1,3,5,7-tetraaza-4-selenaspiro [3,3] heptan-2,6-dion 16. 16 ist ein weißes, luftempfindliches Pulver, welches in Hexan, Toluol und Ether unlöslich ist. Es löst sich in CH_2Cl_2, wobei allerdings nach kurzer Zeit unter Gelbfärbung Zersetzung eintritt. Diese Befunde stimmen mit denen des $CF_3C_6H_4$-substituierten 16a[57] überein. Im Gegensatz dazu aber reagiert 15 mit nur einem Equivalent $SeOCl_2$ nicht erneut zu 16 , sondern zu einem weißen, unlöslichen Produktgemisch, welches nicht charakterisiert werden kann. Tetraaza-selenaspiro-heptane entstehen auch bei der Umsetzung N,N'-bismetallierter Diaminosilane oder -Stannane mit $SeCl_4$[58].

15 reagiert mit Se_2Cl_2 in Toluol bei -78°C unter quantitativer Selenabscheidung. 15a dagegen bildet mit S_2Cl_2 einen Cyclus in dem zwei NCN-Gruppen durch zwei S-S-Gruppen verbrückt sind[57].

$$2\ Me_3Si\text{-}\underset{\underset{X}{|}}{N}\text{-}CO\text{-}\underset{\underset{X}{|}}{N}\text{-}SiMe_3 \xrightarrow{-78^\circ C} O{=}C\begin{smallmatrix} NX & & NX \\ & Se & \\ NX & & NX \end{smallmatrix}C{=}O + (Me_3Si)_2O + 2\ Me_3SiCl$$

$X = CH_3$: 15 → 16

$X = CF_3\text{-}C_6H_4$: 15a → 16a[57]

$$Me_2M(NLiR)_2 + SeCl_4 \xrightarrow[THF]{-78^\circ C} Me_2M\begin{smallmatrix} NR & & NR \\ & Se & \\ NR & & NR \end{smallmatrix}MMe_2 \qquad \begin{matrix} M = Sn,\ Si \\ R = Me_2C(CF_3) \end{matrix}$$ [58]

$$15 + Se_2Cl_2 \xrightarrow[THF]{-78^\circ C} Se_8 \text{(quantitativ)}$$

2.3. Diskussion der Spektren von 5, 6, 8, 10, 12 und 16

2.3.1. Massenspektren

Selen besitzt sechs natürlich vorkommende Isotope - ^{82}Se (9.19%) , ^{80}Se (49.82%) , ^{78}Se (23.52%) , ^{77}Se (7.58%), ^{76}Se (9.02%) und ^{74}Se (0.87%) - , die für charakteristische Muster der Molekülfragmente selenhaltiger Substanzen verantwortlich sind. Abbildung 3 zeigt die erwarteten Muster für Fragmente, die ein bis drei Selenatome enthalten und nicht durch weitere Isotope anderer Elemente gestört sind. In Tabelle 4 sind die Massenspektren der Verbindungen 5, 6, 8, 10, 12 und 16 aufgeführt. Abbildung 3 zeigt zusätzlich die berechnete und gefundene Isotopenverteilung des Molekülpeaks 5.

Die kinetische Stabilität von 5 wird durch das EI-Massenspektrum, in dem das Molekülion um 616 m/e (intensivster Peak 618 m/e) gefunden wird, bestätigt. Das Massenspektrum von 6 ähnelt dem von 5, was auf eine Zersetzung des in der Gasphase (T = 150°C) instabilen 6 zum stabileren 5 deutet.

Aus dem Massenspektrum von 8 können keine Rückschlüsse auf die Größe des Moleküls gezogen werden. Bei höheren m/e - Werten treten einige, selenhaltige Fragmente auf, die nicht zugeordnet werden können.

Die geringe Stabilität der Se-N-Bindung in 10 beweist das Massenspektrum, da keine TsN_ySe_x-Fragmente gefunden werden.

Das diskutierte Dimere 12a läßt sich durch das Massenspektrum nicht eindeutig beweisen. Zwar wird bei 233 m/e das Fragment PhN_2OSSe (rel. Intens. 3%) mit eindeutigem Se-1-Isotopenmuster gefunden, und auch für das Dimere liegen um 466 m/e mehrere Peaks vor, doch kann letzterem wahrscheinlich durch Überlagerung von Zersetzungsprodukten kein zweifelsfreies Se-2-Isotopenmuster zugeordnet werden. Immerhin treten die Fragmente PhSO und PhSON mit großer Intensität auf, so daß die S-oxidierte Form den eindeutigen Vorzug vor der Se-oxidierten Form erhält.

Die Messungen schwerflüchtiger Substanzen erfordern hohe Quellentemperaturen , die natürlich Zersetzungsreaktionen erleichtern. Dies trifft für das Massenspektrum von 16, in dem nur Zersetzungsprodukte auftreten, zu. Es ähnelt dem von 16a[57].

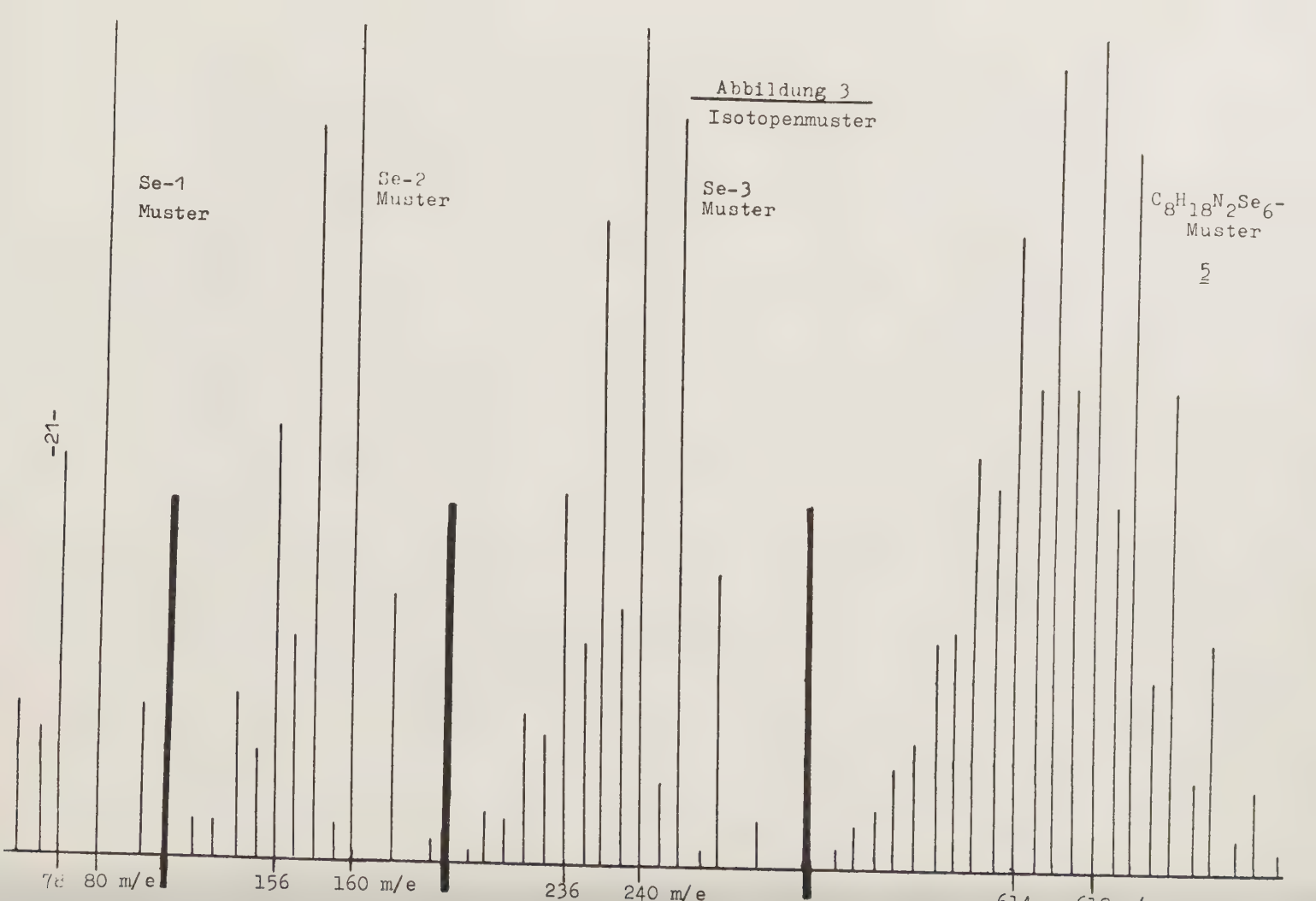


Abbildung 3
Isotopenmuster

Tabelle 4 : Massenspektren 5,6,8,10,12,16

5, EI, >200m/e

m/e	Zuordnung	rel.Int.
618	M	1%
468	Se_4NCMe_3	1
383	$Se_3(NCMe_3)_2$	1
332	Se_4N ?	2
57	CMe_3	100

6, EI, >200m/e

m/e	Zuordnung	rel.Int.
618	$Se_6(NCMe_3)_2$	1%
468	Se_4NCMe_3	20
383	$Se_3(NCMe_3)_2$	100
332	Se_4N ?	30
302	$Se_2(NCMe_3)_2$	60
268	Se_3N_2	100
222	$Se(NCMe_3)_2$	20
203		20

8, EI, >100m/e

m/e	Zuordnung	rel.Int.
540		1%
477		1
458	$(AdN)_2Se_2$	1
389		1
378	$(AdN)_2Se$	2
298	$(AdN)_2$	2
229	AdNSe	4
160	Se_2	8
135	Ad	100
107		8

12, EI, 250°C, >50m/e

m/e	Zuordnung	rel.Int.
466	M ?	1%
464		1
413		1
372	M -Ph,O	2
327	M -PhSON	24
233	$PhSSeN_2O$	3
209		2
185		3
174	Se_2N	4%
157	PhSe	7
140		6
125	PhSO	63
109	PhS	10
97		44
77	Ph	100
51		65

16, EI 100°C, >50m/e

m/e	Zuordnung	rel.Int.
125		7%
112	SeO_2	42
96	SeO	39
88	MeNH-CO-NHMe	86
80	Se	22
58	Me_2CO,MeNH-CO	100

10, EI, >50m/e

m/e	Zuordnung	rel.Int.
310	Ts-Ts	1%
229		37
171	Ts-NH_2	23
155	Ts	100
139	Ts -O	32%
109		32
91	C_6H_4-CH_3	100
67		67

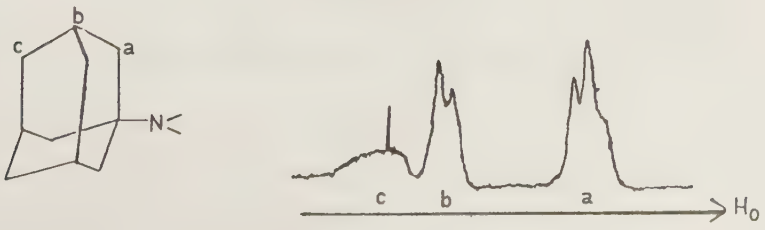
2.3.2. Kernresonanzspektren

Das Selen-Isotop ^{77}Se (natürl. Häufigkeit 7.5%) besitzt einen Kernspin (I = + 1/2), der für Kernresonanzuntersuchungen genutzt wird. Da seine Empfindlichkeit relativ zum ^{1}H-Kern bei gleichem Feld 7.0×10^{-3} beträgt[59], errechnet sich ein Signal-Rausch-Verhältnis $S/N = 5.2 \times 10^{-4}$, das im Bereich der ^{13}C-Kerne[60] liegt. Zur Messung der ^{77}Se-Kernresonanzspektren sind daher die zuerst versuchten "continuous-wave"-Techniken[61] ungeeignet. Bessere Studien sind durch Doppelresonanz-Methoden[59)62] möglich, doch am besten wird die PFT-Methode (Pulse-Fourier-Transform)[63] angewendet. Voraussetzung für eine Messung ist eine genügend konzentrierte Lösung, und für 5, 6, 8 und 12 ist dies nicht möglich. 16 wird nicht gemessen, da es sich rasch in CH_2Cl_2-Lösung zersetzt. Überraschend wird kein Signal bei 10 (0.15 g in 1 ml $CH_2Cl_2/CDCl_3$ (1:1)) beobachtet.

In den ^{1}H-NMR-Spektren treten wie erwartet[60] scharfe Singuletts bei 1.5 und 1.48 ppm für die Methylgruppen in 5 und 6 und bei 3.23 bzw. 2.47 ppm für die Methylgruppen in 16 (die CH_2Cl_2-Lösung muß sofort vermessen werden; die Zersetzung kann ^{1}H-NMR-spektroskopisch verfolgt werden) bzw. 10 auf. In letzterem wird ebenso wie in dem von 12 ein Multiplett für die Phenylprotonen gefunden.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum von 8 wird mit dem von 1-Methyladamantan[64] verglichen. Die Signale der Protonen a, b und c (relative Position zum Substituenten) sind gut getrennt (s. Abb. 4). Das bei höherem Feld erscheinende Dublett (in erster Näherung Kopplung mit c-Proton) wird den Methylenprotonen a, das tieffeldverschobene den Methylenprotonen b zugeordnet. Die Brückenprotonen ergeben infolge Kopplung mit a und b ein breites Signal. Der scharfe Peak innerhalb dieses Bereiches stammt von anwesendem Toluol. Im Vergleich zu 1-Methyladamantan fällt die Tieffeldverschiebung der Protonen b auf.

Abbildung 4



2.3.3. Infrarotspektren

Die Ramanspektren sind wegen starker Fluoreszenz und Zersetzung nicht (10, 12) oder nur mit schlechter Qualität (5 , 6, 8, 16) erhältlich.

Tabelle 5 enthält eine Reihe von Se-N-Valenzschwingungen. Nach diesen wird für eine Einfachbindung eine Absorptionsfrequenz im Bereich von 530 - 590 cm^{-1} erwartet. Überraschend ist das Auftreten zweier Absorptionen in $(Ph_2Se{=}N{=}SePh_2)Cl$, die auf das Fehlen eines Symmetriezentrums deuten und, da die -SeNSe-Gruppe linear ist, durch eine gauche oder cis Anordnung der $SePh_2$-Gruppen erklärt werden[65]. Der partielle Doppelbindungscharakter erklärt die hohe Absorptionsfrequenz bei 776 cm^{-1}. Im selben Bereich liegt die ν(Se-N) von 3, dessen Strukturanalyse[32] einen sehr kurzen Se-N-Abstand zeigt, der nur 3 pm größer als der berechnete Doppelbindungsabstand ist. Allerdings findet bei 3 eine Überlagerung mit den Schwingungen der SeO_3-Gruppe[66] statt. Die Absorptionsfrequenz für eine Se-N-Doppelbindung wird zwischen 890 und 960 cm^{-1} erwartet[67] und für Selenimide und Selendiimide oft berichtet (s. Kap. 3.1.).

Für Se_4N_4 werden zwei starke Absorptionsbanden gemessen[20], die der tetrameren Struktur nicht widersprechen.

Tabelle 5 : Ausgewählte Se-N-Absorptionen

Substanz	SeN (cm^{-1})		Lit.
$Se(NMe_2)_2$	540		68)
Me_2N-SeOCl	588	573	68)
$(Me_2N)_2Se{=}O$	539	587	68)
$(Me_2N)_2SePhCl$	530		65)
$(Ph_2Se{=}N{=}SePh_2)^+$	595	776	65)
α-Ag_3NSeO_3 3	760	790	66)
β-Ag_3NSeO_3	773	820	66)
Se_4N_4	575	770	20)
$(MeNSeO)_2$	500 - 650		35)
Selen(di)imide	890 - 960		s. Kap. 3.1.
TeF_5-N=$SeCl_2$	965		s. Kap. 3.2.

Die IR-Spektren von 5, 6 und 8 sind in Tabelle 6 mit teilweiser Zuordnung aufgeführt. Obwohl in den Cyclen 5, 6 und wahrscheinlich auch 8 ausschließlich Se-N-Einfachbindungen vorliegen (s. Kap. 2.1.1.), werden im Bereich von 530 - 590 cm^{-1} keine Absorptionen gefunden. Überraschend sind aber die starken Banden bei 760 (5), 770 und 729 (6) und 743 cm^{-1} (8), die mit denen vergleichbar sind, die für 1 oder 3 gefunden werden. Die Aufspaltung der Absorptionsfrequenz in 6 relativ zu 5 und 8 kann durch die zusätzliche Atomsequenz N-Se-N (N-Se-Se in 5, 6 und 8) erklärt werden. Erstaunlich sind die starken Absorptionen um 900 cm^{-1}, die, bei umgekehrter Interpretation, zur Vorsicht bei der Deutung der in diesem Bereich auftretenden starken Banden bei Selen(di)imiden mahnen.

Die Spektren von 10, 12 und 16 sind komplex; daher ist die eindeutige Zuordnung wegen Überlagerungen schwer. Für 10 werden starke Absorptionen bei 545 und 570 cm^{-1} beobachtet, aber im Gegensatz zu den anderen Cyclen keine um 900 cm^{-1}. Entsprechend der empirischen Regel $\nu_{as}SO_2 : \nu_s SO_2 = 1.16$ [69] werden die asymmetrische bzw. symmetrische Valenzschwingung der SO_2-Gruppe den Absorptionen bei 1340 bzw. 1163 cm^{-1} zugeordnet. Weiterhin können Zuordnungen für $\nu(C{=}C_{ar})$ bei 1600, $\nu(C{-}H_{ar})$ bei 3050, $\nu_{as,s}(C{-}H)$ bei 2980-2850 und $\delta_{as,s}(C{-}H)$ bei 1370 - 1470 cm^{-1} - letztere werden durch Nujolbanden überdeckt - getroffen werden. Gleiches gilt für die spirocyclische Verbindung 16, deren $\nu(C{=}O)$ [70] bei 1710 und 1680 cm^{-1} gefunden werden. Im Gegensatz zu 16b (541 cm^{-1},m) [58] wird keine Absorption im Bereich um 550 cm^{-1} gemessen. Das Spektrum von 16a wird lediglich bis 600 cm^{-1} angegeben [57].

Für 12 werden die "out of plane"-Schwingungen des Aromaten ($\delta(C{=}C{-}H)$ [60][70]), deren Absorptionen unterhalb von 900 cm^{-1} auftreten, bei 751 und 728 cm^{-1} gefunden. Oberhalb treten starke Banden bei 1207, 1100, 960 und 913 auf, die den $\nu(S{=}O)$ und $\nu(S{-}N)$ zugeordnet werden können.

Tabelle 6 : IR-Spektren 5, 6, 8

5 (cm^{-1})		6 (cm^{-1})		8 (cm^{-1})		
2990	st	2990	st	2940	sst	
2950	m	2945	m	2910	sst	$\nu_{as,s}$(C-H)
2920	s	2920	s	2860	st	
1470	s(b)	1483	st	1460	m	
		1465	sch	1418	s	
1410	ss	1455	sch	1362	m	$\delta_{as,s}$(C-H)
1403	m	1400	m	1355	m	
1382	st	1375	sst	1345	m	
				1312	s	
		1261	ss	1300	st	
1219	ss	1219	sch	1265	s	
1160	sst	1170	sst	1102	s	ν(C-N)
				1090	ss	
1028	ss	1022	s	1065	sst	
				978	s	
891	st	889	st	940	ss	
				920	m	
				819	m	
772	sch	770	st	743	st	ν(Se-N)
760	sst	729	sst	732	m	
730	s	610	s	642	ss	
		502	ss	490	ss	
463	st	470	m	473	s	
		445	m	452	s	
415	m	410	st	411	m	

2.4. Experimenteller Teil

2.4.1. Allgemeines

Alle Versuche werden in heiß zusammengesetzten Glasapparaturen unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Nur sorgfältig getrocknete Edukte und Lösungsmittel finden Verwendung.

Zur Aufnahme der Infrarotspektren steht ein Perkin-Elmer-Spektrograph BE 180 zur Verfügung. Flüssigkeiten werden als kapillarer Film, Feststoffe als Verreibung in Nujol oder CCl_4 zwischen KBr-Platten gemessen. Ein Spex-Spektrometer Modell 1403 mit einem Argonlaser dient zur Aufnahme der Raman-Spektren. Die angegebenen Intensitäten bedeuten : ss sehr schwach , s schwach , m mittel , st stark , sst sehr stark . sch Schulter , N Nujol , b breit .

Die NMR-Spektren werden auf den Geräten 60E, WP 80 SR und AM 50 der Firma Bruker gemessen. Als Standards dienen Me_4Si (intern), 85% H_3PO_4 (extern) , $CFCl_3$ (intern) und $SeOCl_2$ (extern). Die Angabe der chemischen Verschiebung erfolgt in ppm, und positives (negatives) Vorzeichen bedeutet Tieffeld (Hochfeld). Folgende Abkürzungen werden benutzt : s Singulett , d Dublett , t Triplett , q Quartett , sp Septett , b breit.

Die Massenspektren (FD- Felddesorption , FI- Feldionisation und EI- Elektronenionisation) werden mit den Geräten Varian Mat CH 5 und Mat Finnigan 8230 gemessen. Die Angabe der Bruchstücke erfolgt innerhalb eines bestimmten Bereiches, dessen untere Grenze angegeben wird. Unterhalb dieser Grenze treten in der Regel unübersichtliche, zur Charakterisierung nicht relevante Peaks auf. Die Fragmente selenhaltiger Substanzen zeigen ein charakteristisches Isotopenmuster. Es erfolgt die Angabe des stärksten Peaks.

Die Röntgenstrukturanalysen erfolgten auf einem Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer oder einem Stoe-Siemens-Vierkreisdiffraktometer. Zur Lösung der Strukturen wurde MULTAN oder SHELXTL benutzt. Näheres zum Experimentellen der Röntgenstrukturanalysen ist in den zitierten Veröffentlichungen zu finden. Im Rahmen dieser Arbeit werden die Kristalldaten, die Anzahl der Reflexe, die R-Werte, die Atomkoordinaten und die daraus resultierenden, wichtigsten Bindungswinkel und Bindungsabstände angegeben.

Die Elementaranalysen ermittelte die Fa.Beller in Göttingen.

2.4.2. Darstellungen von 5, 6, 8, 10, 12 und 16

Darstellung von 1,5-Di-t.-butyl-2,3,4,6,7,8-hexaselena-1,5-diazocin 5 und 1,3,6,8,11,13-Hexa-t.-butyl-2,4,5,7,9,10,12,14,15-nonaselena-1,3,6,8,11,13-hexazacyclopentadecan 6

a) Zu 4 , in situ erzeugt aus 5 g (34.4 mmol) Me_3C-NH-$SiMe_3$ und 21 ml 1.6 molarer n-BuLi/Hexan , tropfen bei -78°C 5.72 g (34.4 mmol) $SeOCl_2$ in 100 ml THF. Es wird auf 20°C erwärmt, nach 48 h Rühren filtriert und das Lösungsmittel i.Vak. abgezogen. Der Rückstand wird mit 100 ml Toluol aufgenommen, auf 20 ml eingeengt und filtriert. Aus dem Filtrat fällt nach einigen d bei -30°C 5, verunreinigt mit wenig 6, aus. Es wird filtriert und mit warmen Glyme/$ClCH_2CH_2Cl$ (1:1) extrahiert. Aus dem Extrakt kristallisieren orange Kristalle 5 und gelbe Kristalle 6, die am besten mechanisch separiert werden. Aus dem Toluolfiltrat fällt nach längerer Zeit bei -30°C weiteres 6 aus. Ausbeute : 0.2 g (3.2 mmol) 5 und 0.6 g (0.5 mmol) 6.

b) Zu 4 , in situ erzeugt aus 4.12 g (28.4 mmol) Me_3CNH-$SiMe_3$ und 17.4 ml 1.6 molarer n-BuLi/Hexan , in 50 ml THF werden bei -78°C 6.5 g (28.4 mmol) Se_2Cl_2 portionsweise zugesetzt. Es wird 48 h bei 20°C gerührt, filtriert und mit THF gewaschen. Die vereinigten THF-Phasen werden auf 20 ml eingeengt. Bei -15°C kristallisieren 5 und 6. Ausbeute : 0.7 g (1.1 mmol) 5 und 1.35 g (0.1 mmol) 6.

$C_8H_{18}N_2Se_6$ (616.00) 5 Fp.: 169°C (Zers.)
Gef.: C 17.8 H 2.4 Se 77.0
Ber.: C 15.59 H 2.94 Se 76.90
^{1}H-NMR(CH_2Cl_2) : 1.5 (s , 9H , Me-H)
IR : s.Tab. 6
Raman: 896 ss, 757 ss, 512 s, 295 ss, 261 sst, 177 cm^{-1} sst
MS : s. Tab. 4

$C_{24}H_{54}N_6Se_9$ (1137,38) 6 Fp.: 153°C (Zers.)
Gef.: C 26.6 H 5.1 N 7.6
Ber.: C 25.34 H 4.78 N 7.38
^{1}H-NMR($CHCl_3$) : 1.48 (s , 9H , Me-H)
IR : s. Tab. 6
Raman: 900 ss, 502 s, 306 ss, 254 sst, 151 cm^{-1} st
MS : s. Tab. 4

Darstellung von 8

a) Zu 2.13 g (9.5 mmol) Me_3Si-NH-Ad in 30 ml THF tropfen bei -78°C 6 ml einer 1.6molaren Methyllithium-Ether-Lösung (9.6 mmol MeLi). Es wird 0.5 h bei tiefer Temperatur gerührt, anschließend 2.2 g (9.6 mmol) Se_2Cl_2 zugegeben, langsam aufgetaut und 24 h bei 20°C gerührt. Der entstandene Niederschlag wird filtriert, in 30 ml heißem Toluol gelöst, heiß filtriert und bei 20°C gefällt. Diese Prozedur wird wiederholt. Ausbeute : 0.8 g.

b) 7 wird analog zu a) hergestellt (6.7 mmol in 30 ml THF). Zu dieser Lösung tropfen bei -78°C 1.11 g (6.7 mmol) $SeOCl_2$ in 10 ml THF. Nach 1 h Rühren bei 20°C wird von weißem Nebenprodukt filtriert und weitere 24 h gerührt. Der Niederschlag wird filtriert und analog zu a) aufgearbeitet. Ausbeute : 0.4 g.

$(C_{10}H_{15}NSe_2)_x$ (307.15) 8 Zp.: 178 - 179°C (kein Fp.)
Gef. : C 39.2 H 5.3 N 4.0 Se 43.7(Wdhlg.57.9)
Ber. : C 39.10 H 4.92 N 4.56 Se 51.41
^{1}H-NMR(CS_2/Toluol) : 1.57 (d(b), J=2.3 Hz, 6H, N-C-CH_2-), 1.88 (d(b), J=2.4 Hz, 6H, C-CH_2-), 2.06 (m(b), 3H, -CH)
IR : s. Tab. 6
Raman : 714 s, 484 m, 444 s, 252 cm^{-1} sst
MS : s. Tab. 4

Darstellung von 1,3-Di-tosyl-2,4-diselena-1,3-diazetidin 10

2.9 g (9.1 mmol) 9 und 2.1 g (9.1 mmol) Se_2Cl_2 werden in 60 ml Toluol bei -78°C vereinigt und 24 h bei 20°C gerührt. Nach Filtrieren des Selens und Einengen i. Vak. wird der Rückstand mit wenig CH_2Cl_2 aufgenommen, erneut von wenig Selen abfiltriert und das Produkt mit viel Ether ausgefällt. Es wird zweimal aus CH_2Cl_2/Ether umgefällt. Ausbeute : 1.5 g (3.0 mmol , 65%).

$C_{14}H_{14}N_2O_4S_2Se_2$ (496.30) 10 Fp.: 162°C (ab 130°C glasig)
Gef.: C 34.2 H 3.2 Se 29.1
Ber.: C 33.88 H 2.84 Se 31.81

^{1}H-NMR($CDCl_3$) : 2.47 (s, 6H, CH_3), 7.58 (m, 8H, Phenyl-H)
IR : 3050 ss, 2925 sst, 2850 s, 1600 m, 1495 m, 1460 sst,N

3050 ss, 2970 sst,N, 2860 st,N, 2850 s, 1600 m, 1495 m, 1460 sst,N, 1400 m, 1380 st,N, 1368 m, 1340 sst,b, 1308 st, 1295 m, 1253 m, 1213 s, 1188 m, 1163 sst, 1120 m, 1089 m, 1040 m, 1020 m, 972 ss, 950 ss, 882 sch, 865 sch, 850 sch, 810 sst, 748 sst, 702 s, 663 st, 632 s, 570 st, 545 st, 482 ss, 430 cm^{-1} s,

MS : s. Tab. 4

Darstellung von 12

Zu 2.9 g (10.7 mmol) 11 in 40 ml Toluol tropfen bei 0°C 3.6 g (21.7 mmol) $SeOCl_2$ in 20 ml Toluol. Die Lösung wird mit dem ersten Tropfen hellrot, später burgunderrot und schließlich unter Bildung des hellen Niederschlages wieder hellrot. Das Produkt wird filtriert und aus 20 ml DMF umkristallisiert.
Ausbeute : 0.4 g (1.7 mmol 12a , 16%).

$(C_6H_5N_2OSSe)_x$ $(232.14)_x$ 12 Zp.: 278°C (Knall)
Gef.: C 29.5 H 2.2 N 11.0 O 6.7 S 13.1 Se 32.5
Ber.: C 31.04 H 2.17 N 12.06 O 6.89 S 13.81 Se 34.01
^{1}H-NMR(DMF) : 7.6 (m, Phenyl-H)
IR : 1314 s, 1290 s, 1262 s, 1207 sst, 1170 m, 1159 s, 1100 st, 1070 m, 1030 ss, 1009 s, 990 s, 960 sst, 913 sst, 858 s, 803 ss, 760 s, 751 m, 728 m, 701 sst, 695 sst, 620 st, 585 st, 555 m, 485 s, 458 cm^{-1} s,
MS : s. Tab. 4

Darstellung von 1,3,5,7-Tetramethyl-1,3,5,7-tetraaza-4-selena-spiro[3,3]heptan-2,6-dion 16

2.32 g (10 mmol) N,N'-Bis(trimethylsilyl)N,N'-dimethylharnstoff in 30 ml Toluol und 0.83 g (5 mmol) $SeOCl_2$ in 30 ml Toluol tropfen gleichzeitig zu 20 ml Toluol bei 0°C. Nach 5 h Rühren bei 20°C wird filtriert. Der Niederschlag wird in kaltem CH_2Cl_2 gelöst, sofort mit Toluol gefällt und filtriert.
Ausbeute : 0.8 g (3.2 mmol , 64%).

$C_6H_{12}N_4O_2Se$ (251.14) 16 Fp.: 105-106°C (Zers.)
Gef.: C 28.9 H 4.9 N 19.6
Ber.: C 28.69 H 4.81 N 22.31
^{1}H-NMR(CH_2Cl_2) : 3.23 (s, $-CH_3$)
IR : 2970 sst,N, 2860 st,N, 1710 sst, 1680 sst, 1660 sch, 1630 sch, 1470 sst,N, 1425 s, 1410 s, 1380 st,N, 1351 m, 1325 st, 1260 sch, 980 s, 965 s, 886 st, 766 m, 722 s, 450 cm^{-1} st,
MS : s. Tab. 4

3. Acyclische Selen-Stickstoff-Verbindungen

3.1. Selendiimide und Selenimide

3.1.1. Darstellung und Reaktionen der Selendiimide

Bei Raumtemperatur stabile Seleninylamine, Selenimide oder -Diimide (R=Alkyl,Aryl) sind unseres Wissens bisher nicht dargestellt worden. Phenylseleninylamin wird zwar als gelbes Öl beschrieben[71], doch wird diese Verbindung nicht wieder zitiert und kann durch eigene Arbeiten nicht reproduziert werden. Methylseleninylamin liegt bereits bei tiefen Temperaturen als Dimeres vor und polymerisiert bei Raumtemperatur[35]. Auch die Reaktion von 4 mit $SeOCl_2$ (s. Kap. 2.1.) führt nicht zu $Me_3C-N=Se=O$ oder $Me_3C-N=Se=N-CMe_3$, sondern zu den Cyclen 5 und 6 , die starke IR-Absorptionen um 900 cm^{-1} zeigen. Diese liegen in dem Bereich, für den die N=Se-Schwingungen der Selendiimide erwartet werden[67].

Derkach et. al. berichten erstmals 1976 von Selendiimiden[72] Weitere Untersuchungen zeigen, daß N,N-bissilylierte Carbon- oder Sulfonsäureamide mit SeF_4, $SeCl_4$ und $SeOCl_2$ zu symmetrisch substituierten und mit Se,Se-Dichloroselenimiden zu unsymmetrisch substituierten Selendiimiden reagieren[73)74].

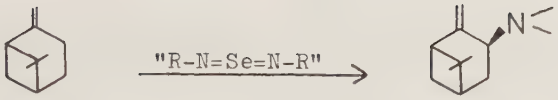
$$R\text{-}N(SiMe_3)_2 + R'\text{-}N{=}SeCl_2 \longrightarrow R\text{-}N{=}Se{=}N\text{-}R' + 2\ Me_3SiCl$$
$$R,\ R' = \text{Acyl, Sulfonyl}$$

Selendiimide sind in THF oder CH_2Cl_2 löslich und reagieren mit C-H-aciden Verbindungen unter Spaltung der N=Se-Bindung[74] und mit Phosphanoxiden oder Selenoxiden unter Bildung von SeO_2[75]

$$R\text{-}N{=}Se{=}N\text{-}R + 3\ H_2O \longrightarrow 2\ R\text{-}NH_2 + H_2SeO_3 \qquad R=\text{Acyl,Sulfonyl}$$
$$\text{"} \qquad + Ph_2Se{=}O \longrightarrow Ph_2Se{=}N\text{-}R + SeO_2$$

Die Charakterisierung der Selendiimide erfolgt durch Elementaranalyse und Infrarotspektroskopie (ν(N=Se) 900 - 960 cm^{-1}).

In der Literatur finden sich zwei Publikationen von aus Chloramin-T (Ts-NNaCl) , Tosylamin und Selen bzw. t.-Butylamin und Selen bzw. Chloramin-T und Selen in situ erzeugten Selendiimiden, die sich hervorragend zur Einführung einer Aminofunktion in allylischer Position eignen[76)77].



Im Vergleich zu den Schwefelanalogen wird eine stärkere Polymerisationstendenz der Seleninylamine, -imide und -diimide (R= Alkyl,Aryl) erwartet[35]. Ob die Selendiimide (R=Acyl) polymer vorliegen,ist ungewiß. Sicher ist eine Stabilisierung durch Elektronendelokalisation zu erwarten. Dies stimmt aber nicht mit den berichteten Absorptionen überein, die der N=Se-Schwingung zugeordnet werden. Dieser Punkt und die in den Cyclen 2 und 6 gefundenen Absorptionen um 900 cm^{-1} veranlaßten uns, N,N'-Ditosylselendiimid 17 aus 9 und $SeOCl_2$ in Ether darzustellen und zu untersuchen.

$$2\ \underset{9}{Ts\text{-}N(SiMe_3)_2} + SeOCl_2 \xrightarrow[Ether]{0^\circ C} \underset{17}{Ts\text{-}N{=}Se{=}N\text{-}Ts} + 2\ Me_3SiCl + (Me_3Si)_2O$$

17 ist ein gelbes, hydrolyseempfindliches Pulver, das in CH_2Cl_2 oder 1,2-Dichlorethan (DCE) löslich ist. Beim Lösen entsteht zunächst eine milchige Lösung, die nach einiger Zeit klar und orange wird. Dieser Vorgang wird ^{1}H-NMR spektroskopisch verfolgt; es läßt sich aber keine Änderung feststellen. Das FD - Spektrum zeigt neben Zersetzungsprodukten einen Molpeak sehr geringer Intensität für monomeres 17. Ein EI-Massenspektrum ist wegen der Schwerflüchtigkeit von 17 nicht erhältlich. Die Züchtung von Einkristallen gelingt aus DCE- oder THF-Lösungen nicht. Das ^{77}Se-NMR zeigt einen breiten Absorptionsbauch zwischen + 600 und - 200 ppm. Da wegen Zersetzung kein Raman-Spektrum gemessen werden kann, bleiben zur Charakterisierung nur die Infrarotspektroskopie und Elementaranalyse, deren Ergebnisse sich mit den berichteten[72] decken.

Ähnliche Probleme werden bei Schwefeldiimiden durch Überführung als Liganden in kristalline Komplexe gelöst[78]. 17 reagiert zwar mit $Cr(CO)_5THF$ (THF , 20°C), $SnCl_4$ (CH_2Cl_2 , -78°C), $Zn(AsF_6)_2$ (SO_2 , 20°C) oder $SbCl_5$ (CH_2Cl_2 , 20°C), aber wir konnten keine eindeutigen Produkte isolieren.

In situ aus 9 und $SeCl_4$ erzeugtes 17 reagiert in DCE

mit $TiCl_4$ bei -78°C zu einem gelben, mikrokristallinen, in organischen Solventien unlöslichen Produkt 18, dessen Elementaranalyse auf ein 1:1-Addukt deutet. Die zur allylischen Aminierung benutzte CH_2Cl_2-Lösung aus Chloramin-T und Selen[76] bildet mit $TiCl_4$ ebenfalls 18, womit wir bewiesen, daß beide Lösungen dieselbe Se-Komponente enthalten. 17 reagiert außerdem mit Norbornadien zu einem beigen, hydrolyseempfindlichen 1:1-Addukt 19.

$$\text{"Ts-N=Se=N-Ts"} + TiCl_4 \xrightarrow[CH_2Cl_2]{-78^\circ C} \underset{18}{(C_{14}H_{14}Cl_4N_2O_4S_2SeTi)_x}$$

$$17 + \text{ } \xrightarrow[CH_2Cl_2]{0^\circ C} \underset{19}{(C_{21}H_{23}N_2O_4S_2Se)_x}$$

Aufgrund der Schwerlöslichkeit und Schwerflüchtigkeit von 18 und 19 können keine NMR-Spektren oder Massenspektren gemessen oder Molekulargewichtsbestimmungen durchgeführt werden. Die direkt aus der Mutterlauge anfallenden Kristalle 18 stellen sich als zu klein für Röntgenstrukturuntersuchungen heraus. Das Interesse an 18 und 19 beschränkt sich daher auf den IR-spektroskopischen Vergleich mit 17, das, wie die Umsetzung mit Norbornadien zeigt, als Dien- oder Enkomponente in Cyclisierungen fungieren kann.

3.1.2. Darstellung und Eigenschaften der Selenimide

Die für Selendiimide geschilderte Problematik läßt sich auf Selenimide übertragen. Bisher sind nur Selenimide mit Substitutenten, die die N-Se-Bindung durch Elektronendelokalisation stabilisieren können, bekannt. Da es nicht gelingt, einkristallines 17 zu erhalten, versuchen wir,ein Selenimid röntgenstrukturanalytisch zu untersuchen. Die Darstellung der Selenimide beschränkt sich auf drei wesentliche Methoden:

A: $R\text{-}SO_2NNaCl + R_2Se \longrightarrow R\text{-}SO_2N{=}SeR_2 + NaCl$ [79-82] R=Alkyl,Aryl

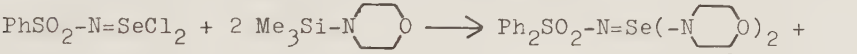
B: $Ac\text{-}NCl_2 + Se_8 \longrightarrow Ac\text{-}N{=}SeCl_2 + \frac{7}{8}\,Se_8$ [83,84]

" $+ Ph_2Se_2 \longrightarrow Ac\text{-}N{=}SePhCl + Ph\text{-}Se\text{-}Cl$ [85]

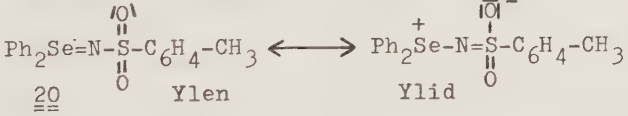
C: $Ts\text{-}NH_2 + R_2SeO \longrightarrow Ts\text{-}N{=}SeR_2 + H_2O$ [82,86,87]

Bei gleichem Amidrest sinkt die Stabilität der Selenimide wenn die Phenylgruppen am Selen sukzessive gegen Chlor ausgetauscht werden, und bei gleicher Selensubstitution steigt die Stabilität in der Reihe $C(CN)-N= < (RO)_2PO-N= < RCO-N= < RSO_2-N=$ [83].

N-Acylselenimide sind reaktiver als die analogen Schwefelimide. Die Pyrolyse ergibt bei tieferen Temperaturen Selenid und Isocyanat [82], und mit C-H-aciden Reagentien wird die N-Se-Bindung gespalten[83,88]. Se,Se-Dichloroselenimide cyclisieren mit Styrol zu 1,4,2-Selenoxazinen[89] und reagieren mit N-Trimethylsilyl-morpholin zu Se,Se-Dimorpholinoselenimiden[83].

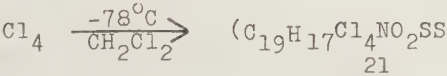


Durch Reaktion von Chloramin-T mit Diphenylselenid in MeOH stellten wir N-Tosyl-Se,Se-diphenylselenimid 20 dar. 20 ist ein farbloses, luftunempfindliches Pulver, das in organischen Solventien gut löslich ist. Die Röntgenstrukturanalyse dieser Verbindung (Einkristalle aus THF) zeigt monomeres 20 mit Ylidstruktur, die die angenommene Stabilisierung durch Elektronendelokalisation bestätigt.



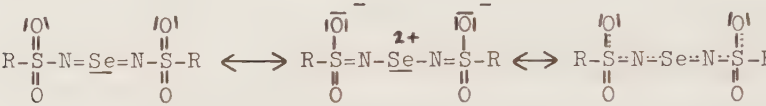
Versuche zur Darstellung neuer Selenimide mißlangen. Diphenyldiselenid reagiert mit Chloramin-T in MeOH bzw. MeCN zu Tosylamin bzw. Bis-4-methylphenylsulfon und unumgesetztem Diselenid. Ph_2Se reagiert mit Trimethylsilylazid in siedendem Benzol nicht.

Wir fanden, daß 20 ebenso wie 17 mit $TiCl_4$ zu einem gelben, in organischen Solventien unlöslichen, nicht flüchtigen 1:1-Addukt 21 reagiert. 21 zersetzt sich wie 18 in etherischen Lösungsmitteln (Ligandentausch). Das IR-Spektrum wird vergleichend mit 17, 18, 19, und 20 diskutiert.



3.1.3. Diskussion der Infrarotspektren von 17 - 21

Die bandenreichen IR-Spektren von 17 - 21 sind in Tabelle 7 aufgeführt. Eine Zuordnung ist wegen Überlagerungen problematisch. Sowohl das Diimid 17 als auch das Imid 20 zeigen starke Absorptionen um 920 und 580 cm^{-1}. Da die Ylidstruktur von 20 gesichert ist, kann die Se-N-Valenzschwingung der Absorption bei 571 cm^{-1} zugeordnet werden, und es wird keine Se=N-Schwingung erwartet. Dieses Ergebnis widerspricht aber den Interpretationen[83)85)90)], die die 920 cm^{-1}- Frequenz einer Se=N-Schwingung zuschreiben. Übertragen auf 17, dessen



17 : R = CH_3-C_6H_4-

Stabilität durch erhebliche Anteile der Diylid-Resonanzstruktur bedingt sein sollte, bedeutet dies, daß die Absorption bei 579 cm^{-1} einer N-Se-Schwingung zugeordnet wird. Die Zuordnungen der Absorptionen um 920 cm^{-1} in Selendiimiden[72)73)74)] sind ebenso wie die der Selenimide und auch in bezug auf die der Cyclen 5 und 6 neu zu überdenken. Überdies sollte nach Cyclisierung mit Norbornadien keine N=Se-Doppelbindung mehr vorliegen; für 19 wird aber im IR-Spektrum eine starke Absorptionsbande bei 920 cm^{-1} gefunden. Die Interpretation des IR-Spektrums von 17 wird zudem durch das nicht auszuschließende Vorliegen von Polymeren (intermolekulare Cyclisierungsprodukte) kompliziert, wie es zum Beispiel für "Methylseleninylamin" der Fall ist[35)] (s. Kap. 2.1.).

Die Zuordnungen der ν_{as} und $\nu_s(SO_2)$ erfolgt entsprechend der Quotientenregel[69)] und durch Vergleich mit Ditosylschwefeldiimid[91)]: 17 (1349 und 1170) , 18 (1325 und 1149 bzw. 1269 und 1075) , 19 (1345 und 1162 bzw. 1270 und 1080) , 20 (1258 und 1092) , 21 (1148 und 1005 cm^{-1}) . Danach findet in den $TiCl_4$-Addukten entsprechend einer Koordination über Sauerstoff eine Verschiebung nach kleineren Wellenzahlen statt. Das Vorliegen zweier verschiedener SO_2-Gruppen in 18 kann durch Koordination des $TiCl_4$ an eine und eine unkomplexierte SO_2-Gruppe erklärt werden. Demzufolge werden die zwei SO_2-Gruppen in 19 durch unsym-

Tabelle 7 : IR-Spektren 17 - 21

17		18		19		20		21	
		3050	s	3030	s,b	3060	s	3040	s
		3990	s	2930	sst,N	3020	m	3020	m
		3955	s	2850	st	2980	s	2995	s
		1600	m	1645	m	2900	ss	2970	ss
cm^{-1}		1495	s	1518	m	1600	s	1600	m
		1460	ss	1498	s	1570	m	1570	s
1349	st	1409	s	1460	sst,N	1500	ss	1495	s
1325	m	1325	st	1380	st,N	1475	m	1480	m
1310	s	1309	s	1345	st,b	1440	st	1448	st
1293	s	1298	m	1290		1400	ss	1408	ss
		1269	st	1270	st	1340	m	1370	m
1190	s	1190	s	1189	s	1320	ss	1335	s
1170	st	1149	st	1162	sst	1258	sst,b	1270	s
1151	sst	1138	m	1140	st	1180	s	1180	s
1122	s	1122	st	1105	s	1134	st	1148	sst,b
1089	st	1075	st	1080	st	1092	st	1125	st
1041	s			1048	m	1061	m	1110	st
1022	s	1020	s	1018	m	1025	m	1075	st
955	s	975	s,b	920	sst,b	998	s	1060	sst
939	sst			900	sch	953	sst,b	1030	m
850	s			895	sch			1005	st
810	st	860	sst,b	871	m			995	st
782	sst	788	st	811	st	820	st	815	m
		745	ss	772	s	755	st	745	st,b
		720	ss	746	s	743	st		
715	st	700	s	721	st	720	s	705	ss
675	sst	672	s	712	st				
656	m	630	s	690	s	689	st	685	st
		595	m	665	st	659	st	665	m
579	sst	580	st	568	sst	571	st	585	m
550	m	550	st	542	st	553	st	560	s
530	s	500	s			485	st	545	m
442	s	422	s			450	m	470	s
		395	sst,b			420	s	400	st
		340	st					360	sst,b

metrische Adduktbildung interpretiert.

Auffallend sind die Verschiebungen der Absorptionen um 920 cm^{-1} nach tieferen Wellenzahlen in den $TiCl_4$-Addukten. In diesen wird die Ti-Cl-Bindung geschwächt, da die Ti-Cl-Absorptionsfrequenz[92] nach tieferen Wellenzahlen (18 : 395 sst , 21 : 400, 360 sst , $TiCl_4$: 485 sst) verschoben ist.

3.2. Reaktionen monosilylierter Amine mit Se_2Cl_2 und $SeOCl_2$

3.2.1. Umsetzungen mit N-Trimethylsilyl-triphenyliminophosphoran

Die thermodynamisch und kinetisch instabile Se-N-Bindung kann durch sperrige Substituenten stabilisiert werden[34]. Substituenten, die Resonanzstrukturen bilden können, sind in gleicher Weise nützlich. $SeCl_4$ reagiert mit Me_3Si-NH-TeF_5 unter Abspaltung von HCl und Me_3SiCl zu einem farblosen kristallinen Produkt 22, welches bei 16°C schmilzt und IR- und ^{19}F-NMR-spektroskopisch charakterisiert wird[93]. 22 enthält formal eine Se=N-Doppelbindung, die durch den TeF_5-Substituenten resonanzstabilisiert wird. SF_5-N=$SeCl_2$ entsteht aus Se_2Cl_2 und SF_5-NCl_2[94] und ist bei Raumtemperatur unbeständig. Die berichteten Se=N-Absorptionsbanden liegen bei 945 (22) und 1045 cm^{-1} (SF_5-N=$SeCl_2$).

$$Me_3Si\text{-}NH\text{-}TeF_5 + SeCl_4 \longrightarrow \underset{22}{TeF_5\text{-}N{=}SeCl_2} + HCl + Me_3SiCl$$

Bei der Umsetzung des N-Trimethylsilyliminophosphoran 23 mit $SeCl_4$ entsteht unter Abspaltung von Me_3SiCl Trichlorselenaminotriphenyliminophosphoran 24, dessen Röntgenstrukturanalyse einen sehr kurzen Se-N-Abstand von 168.0(4)[95][96] zeigt. Dieser wird durch Elektronendelokalisation erklärt.

$$\underset{23}{Me_3Si\text{-}N{=}PPh_3} + SeCl_4 \xrightarrow[Toluol]{100^{\circ}C} \underset{24}{Ph_3P{=}N\text{-}SeCl_3} + Me_3SiCl$$

Wir fanden, daß 23 mit $SeOCl_2$ unabhängig vom eingesetzten Molverhältnis unter Bildung von $(Me_3Si)_2O$ und Dichlorselendiaminobis(triphenyliminophosphoran) 25 reagiert[96]. Ein ähnliches Reaktionsverhalten des Thionylchlorids ist nicht bekannt.

Die Bildungstendenz des farblosen 25 ist so groß, daß wir es auch in einer Redoxreaktion von 23 und Se_2Cl_2 darstellen konnten; 25 entsteht auch bei weiterer

Umsetzung von 23 mit 24 [96)97)].

$$2\ \underline{\underline{23}} + SeOCl_2 \xrightarrow[Toluol]{20^\circ C} \underline{\underline{25}} + (Me_3Si)_2O$$

$$\underline{\underline{23}} + Se_2Cl_2 \xrightarrow[Toluol]{-78^\circ C} \tfrac{1}{2}\ \underline{\underline{25}} + Me_3SiCl + \tfrac{3}{16}\ Se_8$$

$$\underline{\underline{23}} + \underline{\underline{24}} \xrightarrow[Toluol]{100^\circ C} \underline{\underline{25}} + Me_3SiCl$$

$$\underline{\underline{25}} : (Ph_3P{=}N)_2SeCl_2$$

Die Röntgenstrukturanalyse[96)] (Einkristalle aus DMF) zeigt, daß 25 nicht wie 24 über Chlorobrücken dimerisiert, und daß der Se-N-Abstand mit 172 pm etwas länger ist. Trotzdem muß auch für 25 eine wesentliche Delokalisation der Elektronen vorliegen, die die überraschende kinetische und thermodynamische Stabilität der Substanz erklärt.

25 ist luftstabil und wird in Gegenwart von Feuchtigkeit nur langsam hydrolysiert. Es löst sich nur in heißem DMF unter partieller Zersetzung.

25 reagiert mit 23 in siedendem Toluol nicht[97)], wir fanden in der Umsetzung mit $SbCl_5$, daß das Chloro-diamino(bis-triphenyliminophosphoran)selen-hexachloroantimonat 26, das in CH_2Cl_2 gut und in Ether oder Toluol nicht löslich ist, entsteht. 26 ist ein farbloses, sehr luftempfindliches Pulver.

$$\underline{\underline{25}} + SbCl_5 \xrightarrow[CH_2Cl_2]{-78^\circ C} \underset{\underline{\underline{26}}}{(Ph_3P{=}N)_2SeCl^+}\ SbCl_6^-$$

Die Substitution des letzten Chloratoms läßt sich auch durch Umsetzung von 25 mit zwei Equivalenten $SbCl_5$, bei der ebenfalls 26 entsteht, nicht erzwingen.

Da 23 mit $SeOCl_2$ unter Abspaltung von $(Me_3Si)_2O$ reagiert, setzten wir 23 mit SeO_2 um. In Toluol bei 20°C entsteht ein farbloses, unlösliches, amorphes Pulver 27, das formal ein Diaminoderivat der Triselenigensäure $H_2Se_3O_7$ ist.

$$2\ \underline{\underline{23}} + 3\ SeO_2 \xrightarrow[Toluol]{20^\circ C} \underset{\underline{\underline{27}}}{Ph_3P{=}N\text{-}Se(=O)\text{-}O\text{-}Se(=O)\text{-}O\text{-}Se(=O)\text{-}N{=}PPh_3} + (Me_3Si)_2O$$

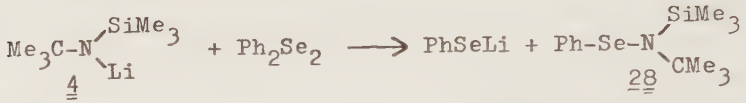
Obwohl Insertionsreaktionen des SeO_2 in Si-N-Bindungen bekannt sind ($R_2N\text{-}SiMe_3 + SeO_2 \longrightarrow R_2N\text{-}SeO\text{-}OSiMe_3$) [98)], las-

sen sich durch Änderung der Reaktionsbedingungen (Temperatur und Molverhältnisse) mit 23 keine Insertionsprodukte abfangen.

Beim Versuch, das bei Raumtemperatur in organischen Solventien unlösliche 27 unter Erwärmen in DCE, Toluol oder CH_3CN zu lösen, tritt bei etwa 80°C Rotfärbung und Zersetzung ein. Es löst sich unter Zersetzung in MeOH bei 20°C.

3.2.2. Umsetzungen mit N-Trimethylsilyl-N-t.-butyl-amino-Se-phenylselenan

Analog zur Synthese[49] von N,N-disilylierten Aminophenylsulfan und -selenan stellten wir N-Trimethylsilyl-N-t.-butyl-amino-Se-phenylselenan 28 aus Diphenyldiselenid und 4 dar.

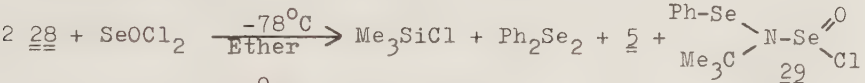


28 ist eine schwachgelbe, hydrolyseempfindliche Flüssigkeit, deren Reaktionsprodukte mit $SeOCl_2$ und Se_2Cl_2 analog zu 25 durch Delokalisation der Elektronen über den Phenylselenidrest stabilisiert sein sollten. Tatsächlich aber wird in 28 die schwache Se-N-Bindung gespalten und quantitativ Diphenyldiselenid isoliert. Eine Ausnahme bildet die Umsetzung von 28 mit $SeOCl_2$ im Molverhältnis 2:1 in Ether, in der wir in geringer Ausbeute ein gelbes, luftempfindliches Pulver 29 isolierten. Nach Abziehen des Lösungsmittels, Me_3SiCl und einer weiteren flüchtigen, t.-butylhaltigen Komponente, die nicht identifiziert werden konnte, verbleibt ein roter, öliger Rückstand, aus dem nach Aufnehmen mit n-Hexan Ph_2Se_2 ausfällt. Aus dem Filtrat kristallisiert nach mehreren Tagen bei -15°C weiteres Ph_2Se_2 und rotes 5 .

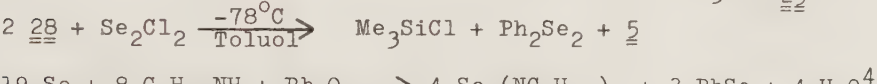
Bei einem Molverhältnis von 4:1 der Edukte isolierten wir bei gleichen Bedingungen Ph_2Se_2, Me_3SiCl und 5 aber kein 29.

Im Gegensatz zur Umsetzung mit 23 fanden wir kein $(Me_3Si)_2O$. Nach Abspalten der Me_3Si-Gruppe in 28 wird die Se-N-Bindung offenbar so schwach, daß leicht Ph_2Se_2 gebildet werden kann. Dieses wird auch durch die Massenspektren von 28 und 29 belegt.

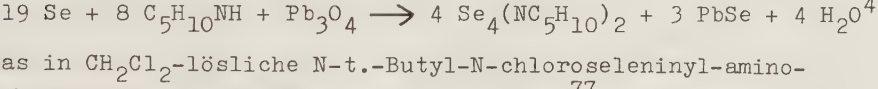
Überraschend stabil sind die Diaminopolyselenane (x=2,3,4) des Morpholins und Piperidins[43], die auch röntgenographisch untersucht wurden[44]. Wenig andere Diaminopolyselenane (x = 1) sind bekannt[65)68)99)]. Auch in der Reaktion von Se_2Cl_2 mit 28 entsteht kein Diaminodiselenan; es kann nur Me_3SiCl, Ph_2Se_2 und 5 isoliert werden.



$$2\ \underline{\underline{28}} + SeOCl_2 \xrightarrow[\text{Ether}]{-78^{\circ}C} Me_3SiCl + Ph_2Se_2 + \underline{5} + \underline{\underline{29}}$$



$$2\ \underline{\underline{28}} + Se_2Cl_2 \xrightarrow[\text{Toluol}]{-78^{\circ}C} Me_3SiCl + Ph_2Se_2 + \underline{5}$$



$$19\ Se + 8\ C_5H_{10}NH + Pb_3O_4 \longrightarrow 4\ Se_4(NC_5H_{10})_2 + 3\ PbSe + 4\ H_2O$$ [43]

Das in CH_2Cl_2-lösliche N-t.-Butyl-N-chloroseleninyl-amino-Se-phenylselenan 29 wird von uns vor allem ^{77}Se-NMR-spektroskopisch charakterisiert. Paetzold dagegen diskutierte ein von ihm aus Diaminoselenoxid und $SeOCl_2$ dargestelltes Chloroseleninylamin IR-spektroskopisch[100].

$$(Me_2N)_2SeO + SeOCl_2 \longrightarrow 2\ (Me_2N)\text{-}Se(=O)Cl$$ [100]

3.2.3. Diskussion der Spektren von 25 - 29

3.2.3.1. Massenspektren

Die EI-Massenspektren von 25 - 29 sind mit Ausnahme von 28 durch Zersetzung gekennzeichnet (s. Tab. 8), die durch hohe Quellentemperaturen bedingt ist.

Die große Tendenz zur Bildung von Ph_2Se_2 in den Reaktionen von 28 spiegelt sich im Spektrum von 29 wieder, in dem nur Ph_2Se_2 und Bruchstücke davon gefunden werden.

Erst bei hohen Temperaturen wird das Auftreten von Se_x oder SeO_2 in der Gasphase erwartet. Im Spektrum von 27 werden unterhalb 250°C keine selenhaltigen Bruchstücke gefunden. Das Fehlen des Fragments Ph_3PNSe beweist die schwächere Se-N-Bindung und die stärkere Se-O-Bindung in 27.

Die Stabilität von 25 äußert sich im Spektrum durch das Auftreten der Fragmente Ph_3PNSe und $Ph_3PNSeCl$. Ersteres ist ein Beweis für die starke Se-N-Bindung relativ zur Se-Cl-Bindung.

Tabelle 8 : Massenspektren 25 - 29

25, EI, 250°C, >70m/e

m/e	Zuordnung	rel.Int.
391	$Ph_3PNSeCl$	43%
256	Ph_3PNSe	20
342	Ph_3PSe	11
300		34
277	Ph_3PNH	79
262	Ph_3P	9
234	PhSePh	90
211		25
199		22
183		68
157	PhSe	21
154	Ph_2	10
150	$SeCl_2$	21
141		26
115	SeCl	19
108	PhP	15
91	C_6H_5N	83
77	C_6H_5	54

26, FD, CH_2Cl_2

m/e	Zuordnung	rel.Int.
667	$(Ph_3PN)_2SeCl$	73%
267	Ph_3PNH	100

27, EI, 250°C, >70m/e

m/e	Zuordnung	rel.Int.
480	Se_6	3%
400	Se_5	12
320	Se_4	11
277	Ph_3PNH	100
240	Se_3	23
200	Ph_2PN	25
186	Ph_2P	15
160	Se_2	65
157	PhSe	42
112	SeO_2	11
96	SeO	10
94	SeN	10
77	Ph	44

28, EI, >70m/e

m/e	Zuordnung	rel.Int.
301	M	25%
286	M -Me	35
244	M $-CMe_3$	30
228	M $-SiMe_3$	40
215		11
165		30
157	PhSe	5
146	$(Me_3Si)_2$	10
135		16
129		38
114	$(CMe_3)_2$	95
93		10
77	Ph	68
73	$SiMe_3$	100

29, EI

m/e	Zuordnung	rel.Int
359	M	-
314	Ph_2Se_2	13%
234	Ph_2Se	13
192	PhSeCl	22
173	PhSeO	3
157	PhSe	95

>70m/e

m/e	Zuordnung	rel.Int
145		8%
117		13
112	PhCl	16
93		29
77	Ph	100

Indiz für den salzartigen Charakter von 26 ist das FD-Spektrum, da neben Ph_3PNH nur das Kation mit 73% rel. Intensität gefunden wird.

Das EI-Spektrum von 28 beweist eindeutig das Molekül, so daß auf eine Elementaranalyse verzichtet wird. Der Molpeak tritt mit 25% rel. Intensität auf, und die Se-N-Bindung ist im Gegensatz zum Reaktionsprodukt 29 stabil, da kein Ph_2Se_2 gefunden wird. Die Stabilität muß daher auf die Anwesenheit von zwei sperrigen Substituenten ($SiMe_3$ und CMe_3) zurückgeführt werden.

3.2.3.2. Kernresonanzspektren

Im ^{1}H-NMR-Spektrum von 28 werden zwei Singuletts im Verhältnis 1:1 und Multipletts für die Protonen der Silyl- und t.-Butylgruppe und des aromatischen Ringes gefunden. Nach Abspaltung der Silylgruppe tritt nur noch ein Singulett in 29 auf. Einen besonders guten Beitrag zur Strukturaufklärung von 29 leistet das ^{77}Se-NMR-Spektrum, das zwei scharfe Signale bei -33.13 und -775.6 ppm zeigt. Durch Vergleich wird ersteres dem Selenatom der Selenoxigruppe ($SeOCl_2$: 0 ppm) und letzteres dem zweiten Selenatom (Ph_2Se_2 : -1077 ppm)[59] zugeordnet. Offensichtlich findet beim Übergang von selenoorganischen Verbindungen zu Diaminoselenverbindungen (C-Se-C⇒N-Se-N) eine Entschirmung des Selenatoms statt.

Erwartete Kopplungen mit den Aryl-C-Atomen, die 100 - 10 Hz betragen[62d], werden wegen zu geringer Intensität nicht beobachtet . Gleiches gilt für das ^{77}Se-NMR-Spektrum von 20, dessen Signal (-827 ppm) mit dem von 29 vergleichbar ist, obwohl das Selenatom eine andere formale Oxidations- und Koordinationszahl besitzt.

25 wird in heißem DMF gelöst, auf 20°C gekühlt und sofort trotz bereits beginnender Kristallisation vermessen. Die ^{31}P- und ^{77}Se-NMR-Spektren zeigen mehrere Peaks durch Zersetzungsprodukte. Um eine Zuordnung treffen zu können, wird auch das ^{77}Se-NMR-Spektrum von 24 gemessen, wobei folgende Voraussagen für einen Vergleich von 24, 25 und 26 gemacht werden:

1) Die Signale von 25 und 24 sollten relativ zum Kationensignal 26 entsprechend stärkerer Abschirmung bei höherem Feld erscheinen (zum Vergleich : SeF_4 -386, $SeF_3^+BF_4^-$ -356 ppm)[61a].
2) Wegen Kopplung der ^{77}Se- und ^{31}P-Kerne wird für 25 und 26 ein Triplett und für 24 ein Dublett erwartet. In den ^{31}P-NMR-Spektren sollten entsprechende Satellitenpeaks auftreten.
3) Die Kopplungskonstanten ^{2}J(Se-P) werden zwischen 10 und 100 Hz erwartet (zum Vergleich : Me_2P-Se-Me ^{1}J=205[62b], $(Me_2N)_3P$=Se ^{1}J=805[62c] , $Pt(Se_2CN\text{-}i\text{-}Bu_2)PPh_3Cl$ ^{2}J=10,100 Hz[63c].
4) Das Signal von 24 wird tieffeldverschoben zu $C_2H_5SeCl_3$ (-484 ppm)[59] erwartet.

Die Daten der chemischen Verschiebungen der ^{77}Se-Kerne von

20, 24, 25, 26 und 29 sind in Tabelle 9 aufgeführt. Danach treffen die Voraussagen für 24 und 26 zu, während die für 25 gemessenen Werte auf in DMF-lösliche Zersetzungsprodukte zurückzuführen sind. Die Kopplungskonstanten werden durch die ^{31}P-NMR-Spektren, in denen neben ^{77}Se-Satelliten auch ^{13}C-Satelliten auftreten, bestätigt.

27 löst sich in Methanol unter Zersetzung. Das ^{31}P-NMR-Spektrum zeigt Signale, die keine ^{77}Se-Satelliten haben. Daher wird kein ^{77}Se-NMR-Spektrum gemessen.

Tabelle 9 : ^{77}Se-NMR-Daten

Substanz	Solvens	^{77}Se (ppm)
20	$CDCl_3$	- 827
24	$CDCl_3/CH_3CN$	- 335 (t, ^{2}J=87 Hz)
25	$CDCl_3$/DMF	+ 39, + 40, - 60, - 157
26	$CDCl_3/CH_2Cl_2$	- 145 (t, ^{2}J=28 Hz)
29	$CDCl_3/CH_2Cl_2$	- 33 (s, Se-Cl) - 775 (s, Ph-Se)

3.2.3.3. Infrarotspektren

Die IR-Spektren von 25 - 29 sind in Tabelle 10 aufgeführt. Für 28 und 29 werden im Bereich der Se-N-Schwingung um 570 cm^{-1} keine Banden gefunden. Wegen Überlagerungen der δ(C=C-H), ν(Se-N) und ν(Se-C) zwischen 600 und 800 cm^{-1} erfolgt keine genaue Zuordnung. Charakteristische Absorptionen der Trimethylsilylgruppe (ν(C-H), Si-CH_3-Pendel, ν_s(Si-C)) treten für 28 bei 1260, 862 und 786 cm^{-1} auf. Durch Vergleich mit Edukt 28 wird die ν(Se=O) in 29 , die generell im Bereich von 850 - 900 cm^{-1} erwartet wird[101)102)103)], der Absorptionsfrequenz bei 922 cm^{-1} zugeordnet.

Entsprechend $(Ph\text{-}SeO)_2O$[102)] werden die ν(SeOSe) und ν(SeO) für 27 bei 598 - 628 und 843 - 850 cm^{-1} gefunden.

Die ν(P=N) von 25, 26 und 27 (1112, 1119 und 1125 cm^{-1}) liegen bei kleineren Wellenzahlen als im Edukt 23 . Dieses entspricht einer Schwächung der P=N-Bindung und einer daraus resultierenden Stärkung der Se-N-Bindung, deren Absorptions-

Tabelle 10 : IR-Spektren 25 - 29

25			27			26			28			29		
3040	m	νC=C-H	3040	s	νC=C-H	3040	s	νC=C-H	3070	m	νC=C-H	3040	m	νC=C-H
1580	m	νC=C	1588	s	νC=C	1600	m	νC=C	2980	sst	νC-H	2980	st	
1480	m		1488	m		1505	ss		2930	m		2920	m	νC-H
1440	st	δC-H	1460	st,N		1500	m					2830	s	
1350	s		1440	st		1460	st	δC-H	1589	st	νC=C	1590	st	νC=C
1331	s		1380	m,N		1405	s		1483	st		1482	m	
1320	s		1311	s		1340	s		1449	m		1452	s	
1191	ss		1191	ss		1312	ss		1415	sch		1410	m	
1180	ss					1190	ss		1400	m		1405	m	δC-H
1162	s		1163	ss		1165	ss		1375	st		1380	m	
			1125	st					1305	ss		1310	s	
1122	sst	νP=N	1112	sst	νP=N	1119	st,b	νP=N	1260	st	νSiC-H	1270	ss	
1068	st		1071	m,b		1089	s		1222	s		1238	m	
1038	st		1049	st		1040	m		1200	st	νC-N			
1019	sst		1025	st		1023	m					1186	st	νC-N
995	sst,b		1000	m		1000	st					1103	s	
			938	ss					1075	s		1078	s	
			905	s,b					1048	m				
858	s		850	st					1032	m		1030	s	
840	ss		843	st	νSe=O				968	st		946	st	
761	m		762	m		760	ss					922	st	νSe=O
748	st	δC=C-H				745	s		862	sst	$Si-CH_3$			
723	sst		721	sst	δC=C-H	725	st	δC=C-H	845	sst	Pendel	800	st	
699	st	νSe-N	698	st	νSe-N	698	s		786	m				
689	st					688	m	νSe-N	763	m	δC=C-H	800	s	
658	m								740	st	ν_sSi-C	740	sst	
640	m	νSe-C	628	m	νSe-C	645	ss		698	m,b	νSe-N	698	m	
620	s		612	m		615	ss	νSe-C	488	ss		480	s	
543	sst		598	m					460	s				
541	sst	νSe-Cl	541	sst		540	sch							
530	sst		529	st	νSe-O-Se	531	st	νSe-Cl						
510	s		521	st		500	ss							
489	s		486	s										
439	s		465	ss		345	sst	νSb-Cl						
420	ss		448	ss										

frequenz nach höheren Wellenzahlen verschoben ist. Im Bereich von 650 - 750 cm^{-1} treten allerdings wieder Überlagerungen mit "out of plane" Schwingungen der Aromaten auf.

Für die ν(Sb-Cl) für das Anion $SbCl_6^-$ in 26 werden erwartungsgemäß [92] starke Absorptionen im IR-Spektrum (345 cm^{-1}) und Raman-Streuungen (330 , 271 cm^{-1}) gefunden. Die starken Absorptionen um 530 cm^{-1} in den IR-Spektren von 25 - 27 liegen zu hoch, um der ν(Se-Cl) zugeordnet zu werden.

3.3. Röntgenstrukturanalysen von 20 und 25

Tabelle 11 bzw. 12 zeigt die Kristalldaten, die Anzahl der Reflexe und die R-Faktoren bzw. die Atomkoordinaten der Kristalle 20 und 25. In Tabelle 13 bzw. 14 sind die Bindungsabstände und -winkel des Moleküls 20 bzw. 25 aufgeführt. Die Abbildungen 5 und 6 zeigen die Molekülstrukturen und enthalten die Atomnummerierungen von 20 und 25.

Die Röntgenstrukturanalyse von 20 bestätigt die Stabilisierung des monomeren Moleküls durch delokalisierte Elektronen. Der Se-N-Abstand ist 14 pm länger als der berechnete Doppelbindungsabstand (164 pm)[15], nur 6 pm kürzer als die Se-N-Abstände in den Cyclen 5 und 6 und vergleichbar mit den Se-N-Abständen im Se_4N_4[15]. Die S-N- und S-O-Abstände (159.9 und 144.6 pm) zeigen zu denen der analogen Schwefelverbindung[103] ($Me-C_6H_4-SO_2-N=S'Ph_2$: 159.8 und 143.5 pm) keine Unterschiede. Die S-N-Bindung hat bedeutenden Doppelbindungscharakter, da für eine S-N-Doppelbindung 154 pm und für eine S-N-Einfachbindung 174 pm erwartet werden[105].

In 25 ist das Selenatom von 2 Chloratomen und zwei Stickstoffatomen trigonal-pyramidal umgeben. Im Gegensatz zu 24[95)96)] dimerisiert 25 nicht über Chlorobrücken unter Erhöhung der Koordinationszahl. Überraschend sind die langen Se-Cl-Bindungen (258 und 261 pm), die wesentlich länger sind als die von Diaryldichloroselenanen[106] oder von 24 (229 pm), und die vergleichbar sind mit dem Abstand des Selenatoms zum Chloratom, das als Brückenligand in 24 (263 ppm)[96] fungiert . Hier sind sterische Effekte der Phosphoranliganden

nicht auszuschließen. Während sich die P-N-Abstände von 25 nicht von dem in 24 unterscheiden, sind die Se-N-Bindungen (172 pm) 4 pm länger als die in 24; trotzdem werden erhebliche Doppelbindungsanteile der Se-N-Bindungen erwartet, da durch Vergleich der theoretisch erwarteten Werte einer Einfach- und einer Doppelbindung[15] der Bindungsgrad 1.5 zugeordnet wird. Unseres Wissens ist der Se-N-Abstand in 25 nach denen in 24 (168.0(4) pm)[96] und 3 (166.7(5) pm)[32] der kürzeste, der bisher röntgenographisch bestimmt wurde.

Tabelle 11 : Kristalldaten[96]

Verbindung	20	25	
Formel	$C_{19}H_{17}NO_2SSe$	$C_{36}H_{30}Cl_2N_2P_2Se$	
Raumgruppe	$P2_1/n$	$Pna2_1$	
a	1942.3(4)	2164.6(2)	pm
b	1093.5(2)	889.7(2)	"
c	2121.1(4)	1673.7(4)	"
α	90	90	(°)
β	114.62	90	(°)
γ	90	90	(°)
V	4095.47	3223.65	$x10^6 pm^3$
Z	8	4	
$D_{berechnet}$	1.422	1.45	g/cm^3
Reflexe(g)	8358	6211	
Reflexe(u)	7185	2966	
Reflexe(a)	4486 $F>4\delta(F)$	2746 $F>4\delta(F)$	
R	0.061	0.031	
R_w	0.057	0.031	

Tabelle 12 : Atomkoordinaten ($\times 10^{-4}$)

	25							20		
	x	y	z		x	y	z	x	y	z
Se(1)	3959(1)	4487(1)	3724(1)	C(31)	4100	8379	4370	Se	4515(1)	6304(1)	6962
Cl(1)	5156(1)	4713(2)	3855(1)	C(42)	4541(1)	3060(6)	1771(2)	S	4934(1)	7550(1)	8243
Cl(2)	2969(1)	2860(2)	3496(1)	C(43)	4574	1543	1567	O(1)	4592(2)	8442(4)	8519
P(1)	3546(1)	7038(2)	4737(1)	C(44)	4043	780	1326	O(2)	4959(2)	6306(4)	8484
P(2)	3935(1)	5710(2)	2088(1)	C(45)	3479	1536	1289	N	4522(3)	7683(5)	7418
N(1)	3737(2)	5319(5)	4621(2)	C(46)	3446	3054	1493	C(11)	5886(4)	8017(6)	8499
N(2)	3823(2)	5903(5)	3037(2)	C(41)	3977	3816	1734	C(12)	6066(4)	8915(7)	8146
C(12)	2400(1)	6247(3)	4202(2)	C(52)	4826(1)	6571(4)	984(2)	C(13)	6808(4)	9328(7)	8390
C(13)	1792	6485	3955	C(53)	5351	7364	746	C(14)	7374(4)	8812(8)	8957
C(14)	1565	7945	3881	C(54)	5685	8200	1303	C(17)	8188(5)	9229(10)	9201
C(15)	1945	9168	4055	C(55)	5494	8244	2099	C(15)	7189(4)	7925(10)	9283
C(16)	2553	8930	4302	C(56)	4969	7452	2337	C(16)	6444(4)	7507(9)	9063
C(11)	2780	7470	4375	C(51)	4635	6615	1780	C(21)	3430(3)	6082(6)	6450
C(22)	3247(2)	8504(4)	6156(2)	C(62)	2846(2)	7321(5)	2067(2)	C(22)	2944(4)	6958(8)	6493
C(23)	3243	8670	6985	C(63)	2356	8065	1698	C(23)	2171(4)	6754(9)	6126
C(24)	3520	7585	7468	C(64)	2321	8119	867	C(24)	1921(5)	5742(9)	5735
C(25)	3801	6333	7122	C(65)	2776	7429	404	C(25)	2404(4)	4904(9)	5685
C(26)	3805	6166	6294	C(66)	3266	6685	773	C(26)	178(4)	5080(7)	6059
C(21)	3528	7252	5811	C(61)	3301	6631	1605	C(31)	4554(4)	8198(6)	6034
C(32)	3968(1)	9468(4)	3795(2)					C(32)	4718(3)	6996(6)	6213
C(33)	4420	10501	3570					C(33)	5033(3)	6244(6)	5887
C(34)	5005	10445	3919					C(34)	5198(4)	6718(6)	5366
C(35)	5137	9356	4494					C(35)	5040(4)	7906(7)	5171
C(36)	4685	8323	4719					C(36)	4728(4)	8657(6)	5505

Abbildung 5

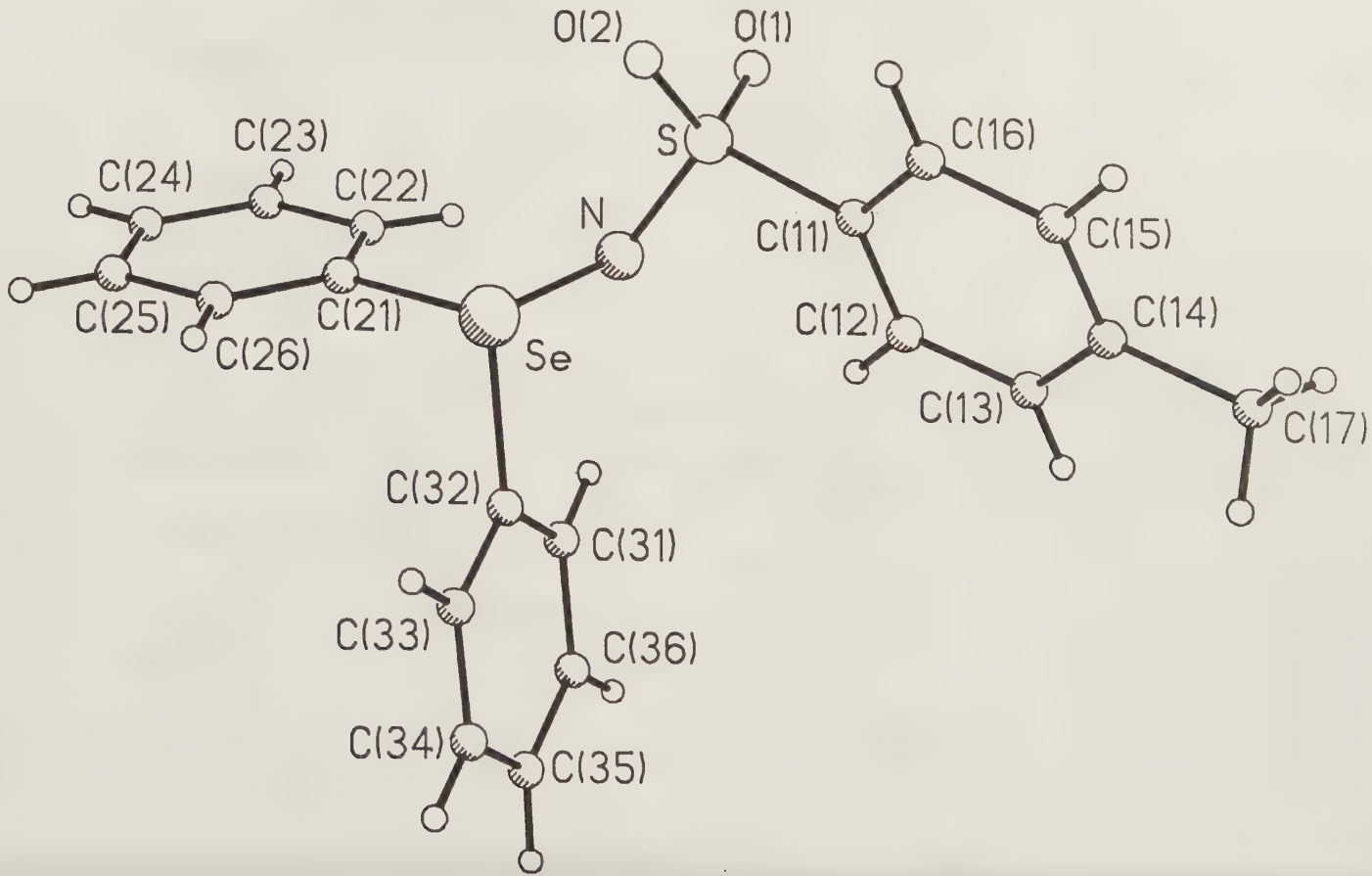

O(2)
O(1)
S
N
C(23)
C(24)
C(22)
C(25)
C(26)
C(21)
Se
C(16)
C(11)
C(15)
C(12)
C(14)
C(13)
C(17)
C(32)
C(31)
C(33)
C(36)
C(34)
C(35)

Abbildung 6

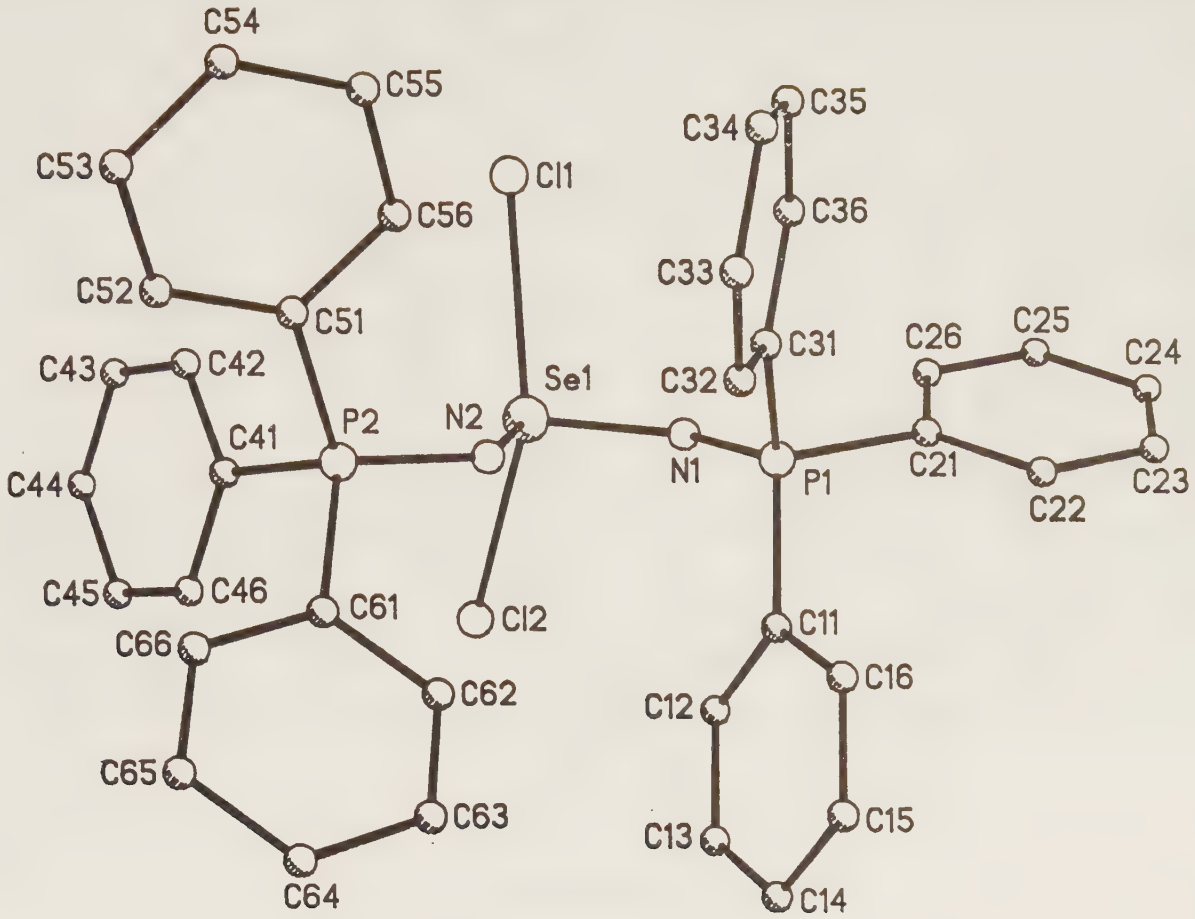

C54
C55
C53
C56
Cl1
C52
C51
C43
C42
Se1
C41
P2
N2
C44
N1
P1
C45
C46
C61
Cl2
C66
C62
C65
C63
C64
C35
C34
C36
C33
C31
C32
C26
C25
C24
C21
C23
C22
C11
C16
C12
C15
C13
C14

Tabelle 13

Bindungswinkel und -abstände von 20

Bindungswinkel(°)

N-Se-C(21)	99.8(3)	N-Se-C(32)	98.9(3)
C(21)-Se-C(32)	97.7(3)	O(1)-S-O(2)	116.6(3)
O(1)-S-N	106.1(3)	O(2)-S-N	113.6(3)
O(1)-S-C(11)	106.3(3)	O(2)-S-C(11)	106.6(3)
N-S-C(11)	107.0(3)	Se-N-S	113.7(3)
S-C(11)-C(12)	120.8(4)	S-C(11)-C(16)	120.0(6)
C(12)-C(11)-C(16)	119.2(7)	C(11)-C(12)-C(13)	119.4(6)
C(12)-C(13)-C(14)	121.5(8)	C(13)-C(14)-C(17)	121.2(9)
C(13)-C(14)-C(15)	117.9(8)	C(17)-C(14)-C(15)	120.9(7)
C(14)-C(15)-C(16)	122.1(7)	C(11)-C(16)-C(15)	119.7(9)
Se-C(21)-C(22)	119.4(5)	Se-C(21)-C(26)	118.7(5)
C(22)-C(21)-C(26)	121.9(6)	C(21)-C(22)-C(23)	117.5(7)
C(22)-C(23)-C(24)	120.3(9)	C(23)-C(24)-C(25)	121.6(8)
C(24)-C(25)-C(26)	118.9(8)	C(21)-C(26)-C(25)	119.7(8)
C(32)-C(31)-C(36)	117.6(8)	Se-C(32)-C(31)	119.9(6)
Se-C(32)-C(33)	117.7(5)	C(31)-C(32)-C(33)	122.5(7)
C(32)-C(33)-C(34)	118.8(6)	C(33)-C(34)-C(35)	120.5(8)
C(34)-C(35)-C(36)	120.3(8)	C(31)-C(36)-C(35)	120.4(7)

Bindungsabstände(pm)

Se-N	178.9(6)	Se-C(21)	194.3(6)
Se-C(32)	194.3(7)	S-O(1)	143.5(5)
S-O(2)	144.6(5)	S-N	159.9(5)
S-C(11)	177.2(7)	C(11)-C(12)	136.6(11)
C(11)-C(16)	135.4(9)	C(12)-C(13)	138.9(11)
C(13)-C(14)	136.7(10)	C(14)-C(17)	151.5(12)
C(14)-C(15)	132.5(14)	C(15)-C(16)	140.0(12)
C(21)-C(22)	137.3(11)	C(21)-C(26)	133.8(10)
C(22)-C(23)	139.2(10)	C(23)-C(24)	134.6(13)
C(24)-C(25)	134.8(14)	C(25)-C(26)	139.0(11)
C(31)-C(32)	136.9(10)	C(31)-C(36)	139.3(13)
C(32)-C(33)	137.2(10)	C(33)-C(34)	137.3(11)
C(34)-C(35)	136.0(10)	C(35)-C(36)	137.9(13)

Tabelle 14

Bindungsabstände und -winkel von 25

Bindungswinkel(°)

Cl(1)-Se(1)-Cl(2)	149.9(1)	Cl(1)-Se(1)-N(1)	99.3(1)
Cl(2)-Se(1)-N(1)	98.2(1)	Cl(1)-Se(1)-N(2)	100.0(1)
Cl(2)-Se(1)-N(2)	99.9(1)	N(1)-Se(1)-N(2)	102.5(2)
N(1)-P(1)-C(11)	113.7(2)	N(1)-P(1)-C(21)	103.1(2)
N(1)-P(1)-C(31)	114.9(2)	N(2)-P(2)-C(41)	115.7(2)
N(2)-P(2)-C(51)	111.2(2)	N(2)-P(2)-C(61)	106.3(2)
Se(1)-N(1)-P(1)	125.7(2)	Se(1)-N(2)-P(2)	123.4(3)
P(1)-C(11)-C(12)	116.4(1)	P(1)-C(11)-C(16)	123.5(1)
P(1)-C(21)-C(22)	120.4(1)	P(1)-C(21)-C(26)	119.6(1)
P(1)-C(31)-C(32)	124.0(1)	P(1)-C(31)-C(36)	116.0(1)
P(2)-C(41)-C(42)	118.9(1)	P(2)-C(41)-C(46)	120.8(1)
P(2)-C(51)-C(52)	120.8(1)	P(2)-C(51)-C(56)	119.0(1)
P(2)-C(61)-C(62)	119.4(1)	P(2)-C(61)-C(66)	120.6(1)

Tabelle 14 Fortsetzung
Bindungsabstände und -winkel von 25

Bindungsabstände($\times 10^2$ pm)

Se(1)-Cl(1)	2.610(2)	Se(1)-Cl(2)	2.579(2)
Se(1)-N(1)	1.740(4)	Se(1)-N(2)	1.731(4)
P(1)-N(1)	1.596(4)	P(1)-C(11)	1.806(3)
P(1)-C(21)	1.808(4)	P(1)-C(31)	1.800(4)
P(2)-N(2)	1.615(4)	P(2)-C(41)	1.789(5)
P(2)-C(51)	1.792(3)	P(2)-C(61)	1.792(4)

3.4. Experimenteller Teil von 17 - 21 und 25 - 29

Darstellung von N,N-Ditosylselendiimid 17

Zu 4.2 g (13.3 mmol) 9 in 80 ml Ether tropfen bei 0°C 1.1 g (6.6 mmol) $SeOCl_2$ in 10 ml Ether. Nach 12 h Rühren wird der gelbe Niederschlag filtriert, mit 50 ml Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute : 1.3 g (3.1 mmol, 47%).

$(C_{14}H_{14}N_2O_4S_2Se)_x$ $(417.36)_x$ 17 Zp.: 112°C Bläschen, 136° gelbe Tropfen, 160 dunkelrot

Gef.: C 39.2 H 3.7 S 15.0 Se 18.9

Ber.: C 40.28 H 3.38 S 15.36 Se 18.92

^{1}H-NMR($CDCl_3$) : 2.39 (s, 6H, Me-H), 7.65 (m, 8H, Phenyl-H)

Raman : 1595 st, 1184 s, 1154 sst, 1143 st, 1082 m, 1019 s, 973 sst, 903 s, 814 s, 722 st, 699 m, 655 s, 634 s, 563 s, 487 s, 452 s, 411 st, 292 st, 280 st, 129 cm^{-1} s

IR : s. Tab. 7

MS(FD , CH_2Cl_2 , 12 mA , >150m/e) : 418 (M, 2%), 310 (Ts_2, 69%), 171 (Ts-NH_2, 19%), 155 (Ts, 100%)

Darstellung von Tetrachloro(N,N-ditosylselendiimido)titan 18

a) 3.18 g (10.1 mmol) 9 in 40 ml DCE tropfen bei -78°C rasch zu einer Suspension von 1.1 g (5 mmol) $SeCl_4$ in 40 ml DCE. Nach 24 h Rühren bei 20°C wird erneut auf -78°C gekühlt, und 0.95 g (5 mmol) $TiCl_4$ in 10 ml DCE zugetropft. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur bildet sich ein gelber Niederschlag, der filtriert, gewaschen und getrocknet wird. Ausbeute :

0.76 g (1.25 mmol , 25%).

b) 11.5 g (40.8 mmol) Chloramin-T-trihydrat werden bei 80°C im Ölpumpenvakuum 30 h entwässert, anschließend mit 1.69 g (21.5 mmol) rotem Selen und 200 ml CH_2Cl_2 versetzt, und die Suspension 3 d bei 20°C gerührt und dekantiert. Zur orangen Lösung tropfen bei -78°C 0.1 g (0.5 mmol) $TiCl_4$ in 10 ml CH_2Cl_2. Es wird wie bei a) aufgearbeitet. Ausbeute : 60 mg (0.1 mmol , 18% bez. auf $TiCl_4$).

$(C_{14}H_{14}Cl_4N_2O_4S_2SeTi)_x$ (607.07) 18 Fp.: 169°C (Zers.)
Gef.: C 26.9 H 2.4 Cl 24.0 S 8.9 Se 10.3
Ber.: C 27.70 H 2.32 Cl 23.36 S 10.56 Se 13.00
^{1}H-NMR(d^8-THF,Zers.):2.31 (s,3H, Me-H), 7.55 (m, 4H, Phenyl-H)
IR : s. Tab. 7
Raman : 1593 m, 1146 m, 1115 m, 956 ss, 816 s, 802 s, 778 s, 633 s, 590 ss, 418 st, 390 st, 383 st, 372 m, 344 m, 262 st, 163 s, 156 m, 136 sst, 125 cm^{-1} st
MS(FD , THF(Zers.) , 10 mA , >150m/e) : 190 ($TiCl_4$, 16%), 169 (Ts-N, 100%)

Darstellung von 19

Bei Raumtemperatur tropfen zu einer Suspension von 1 g (2.4 mmol) 17 in 40 ml Ether 0.22 g (2.4 mmol) Norbornadien in 10 ml Ether. Nach 48 h Rühren wird der beige Niederschlag filtriert,mit kaltem CH_2Cl_2 gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausbeute : 0.8 g (1.6 mmol , 65%).

$(C_{21}H_{22}N_2O_4S_2Se)_x$ $(509.50)_x$ 19 Fp.: 101 - 103°C (Zers.)
Gef.: C 48.6 H 4.5 N 5.1 Se 15.2
Ber.: C 48.50 H 4.35 N 5.49 Se 15.49
IR : s. Tab. 7

Darstellung von N-Tosyl-Se,Se-diphenyl-selenimid 20

Zu 1.5 g (6.4 mmol) Diphenyldiselenid in 10 ml MeOH werden bei Raumtemperatur 1.47 g (6.4 mmol) dehydratisiertes Chloramin-T portionsweise gegeben. Nach 24 h wird von NaCl dekan-

tiert und bei -15°C kristallisiert. Das Produkt wird aus wenig THF umkristallisiert. Ausbeute : 2.3 g (5.7 mmol , 89%).

$C_{19}H_{17}NO_2SSe$ (402.37) 20 Fp.: 113 - 114°C
^{1}H-NMR($CDCl_3$) : 2.2 (s, 3H, Me-H), 7.4 (m, 14H, Phenyl-H)
^{77}Se-NMR($CDCl_3$) : -827 , s
IR : s. Tab. 7
Raman : 1597 st, 1475 st, 1375 s, 1212 s, 1124 st, 1062 st, 1022 st, 996 sst, 803 m, 691 m, 667 m, 635 s, 420 s, 317 s, 256 st, 237 st, 162 cm^{-1} st
MS(FI , 275°C) : m/e = 403 (M) . (EI , 275°C , >100 m/e) : 249 (TsNSe, 89%), 234 (TsNSe -Me, 96%), 169 (TsN, 40%), 154 (Ts, 100%)

Darstellung von Tetrachloro(N-tosyl-Se,Se-diphenyl-selenimido)-titan 21

Zu 0.6 g (1.5 mmol) 20 in 20 ml DCE tropfen bei -78°C 0.28 g (1.5 mmol) $TiCl_4$ in 10 ml DCE. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur wird der zitronengelbe Niederschlag filtriert, mit 20 ml DCE gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausbeute : 0.49 g (0.8 mmol , 55%).

$C_{19}H_{17}Cl_4NO_2SSeTi$ (592.08) 21 Fp.: 85 - 88°C (Zers.)
Gef.: C 35.0 H 3.1 Cl 26.7 Se 14.0
Ber.: C 38.54 H 2.89 Cl 23.95 Se 13.33
IR : s. Tab. 7
Raman : 396 st, 381 sst, 295 m, 265 st, 249 m, 210 cm^{-1} m

Darstellung von Dichlorselendiaminobis(triphenyliminophosphoran) 25

a) Bei 20°C tropfen 0.7 g (4.2 mmol) $SeOCl_2$ in 10 ml Toluol zu 2.93 g (8.4 mmol) 23 . Der farblose Niederschlag wird filtriert, mit warmen Toluol und THF gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausbeute : 2.2 g (3.1 mmol , 75%).

b) Bei -78°C tropfen zu 2.5 g (7.1 mmol) 23 in 60 ml Toluol 1.64 g (7.1 mmol) Se_2Cl_2 in 30 ml Toluol. Nach 2 h Rühren bei 20°C wird der rosa Niederschlag filtriert, mit heißem DMF auf-

genommen, von Selen heiß dekantiert und bei Raumtemperatur kristallisiert. Ausbeute : 2 g (2.9 mmol, 80%)

$C_{36}H_{30}Cl_2N_2P_2Se$ (702.07) 25 Fp.: 234 - 237°C (Zers.)
Gef.: C 60.3 H 4.4 Cl 10.1 N 4.0 Se 11.1
Ber.: C 61.59 H 4.31 Cl 10.10 N 3.99 Se 11.25
^{1}H-NMR(DMF) : 7.7 (m, Phenyl-H)
^{77}Se-NMR(DMF,$CDCl_3$) : + 40, + 39, - 60, - 157
^{31}P-NMR(DMF,$CDCl_3$) : + 34.7 , + 24.8, + 19.7
} Zersetzungsprodukte
IR : s. Tab. 10
Raman : 1586 m, 1160 s, 1108 s, 1059 m, 1027 m, 997 m, 638 m, 614 s, 531 ss, 491 ss, 436 ss, 379 s, 254 m, 174 cm^{-1} sst
MS : s. Tab. 8

Darstellung von Chloro-diamino(bis-triphenyliminophosphoran)-selen-hexachloroantimonat 26

Bei -78°C tropfen zu einer Suspension aus 0.73 g (1 mmol) 25 in 20 ml CH_2Cl_2 0.31 g (1 mmol) $SbCl_5$ in 10 ml CH_2Cl_2. Die bei Raumtemperatur klare Lösung wird auf 5 ml eingeengt, das farblose Produkt mit viel Ether ausgefällt, filtriert, gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausbeute : 0.76 g (0.76 mmol, 54%).

$C_{36}H_{30}Cl_7N_2SbSe$ (1001.08) 26 Fp.: 154°C (Zers.)
Gef.: C 42.7 H 3.0 Cl 24.9 Se 7.8
Ber.: C 43.19 H 3.02 Cl 24.79 Se 7.88
^{1}H-NMR(CH_2Cl_2) : 7,7 (m, Phenyl-H)
^{31}P-NMR(CH_2Cl_2,$CDCl_3$) : 28.3 , s (28.7 und 27.9 , ^{2}J(Se-P)=28 Hz . 28.5 und 28.1 , ^{1}J(C-P)=12 Hz)
^{77}Se-NMR(CH_2Cl_2,$CDCl_3$) : - 145, t, ^{2}J(Se-P)=28 Hz
IR : s. Tab. 10
Raman : 1587 s, 1188 ss, 1163 ss, 1122 ss, 1088 ss, 1026 s, 998 m, 668 ss, 632 s, 614 s, 369 ss, 330 sst, 271 sst, 211 s, 168 cm^{-1} s
MS : s. Tab. 8

Darstellung von 27

1.1 g (9.9 mmol) SeO_2 und 6.9 g (19.7 mmol) 23 werden in 150 ml Toluol 72 h bei 20°C gerührt. Der weiße, voluminöse Niederschlag wird filtriert, mit kaltem Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausbeute : 2.7 g (3.1 mmol , 94% bez. auf $SeOCl_2$)

$C_{36}H_{30}N_2O_5P_2Se_3$ (869.47) 27 Fp.: 148°C (ab 90°C Zers.)
Gef.: C 50.4 H 4.5 Se 25.4
Ber.: C 49.73 H 3.47 Se 27,24
^{1}H-NMR(MeOH,Zers.) : 7.78 (m, Phenyl-H)
^{31}P-NMR(MeOH,$CDCl_3$, Zers.) : 34.8, s (keine Satelliten)
IR : s. Tab. 10
Raman : 1586 m, 1160 s, 1108 s, 1059 m, 1027 m, 997 m, 638 m, 614 s, 531 ss, 491 ss, 436 ss, 379 s, 254 m, 174 cm^{-1} sst
MS : s. Tab. 8

Darstellung von N-Trimethylsilyl-N-t.-butyl-amino-Se-phenylselenan 28

Zu 3 g (9.6 mmol) Diphenyldiselenid in 50 ml THF tropft bei Raumtemperatur eine THF-Lösung von in situ erzeugtem 4 (9.6 mmol). Nach 24 h Rühren wird das Solvens abgezogen, der Rückstand mit 100 ml n-Hexan aufgenommen, von Lithiumphenylselenid filtriert und i. Vak. destilliert. Ausbeute : 2.13 g (7.1 mmol , 74%).

$C_{13}H_{23}NSeSi$ (300.38) 28 Kp.: 101°C/ 0.1 torr
^{1}H-NMR(CH_2Cl_2) : 0.28 (s, 9H, $SiMe_3$), 1.33 (s, 9H, CMe_3) 7.16 (m, 5H, Phenyl-H)
IR : s. Tab.10
MS : s. Tab. 8

Darstellung von N-t.-Butyl-N-chloroseleninyl-amino-Se-phenylselenan 29

Bei -78°C tropfen zu 2.7 g (9 mmol) 28 in 50 ml Ether 0.75 g (4.5 mmol) $SeOCl_2$ in 20 ml Ether. Nach 24 h wird die Lösung auf 20 ml eingeengt , und der gelbe Niederschlag fil-

triert. Ausbeute : 0.4 g (1.1 mmol , 24% bez. auf $SeOCl_2$).

$C_{10}H_{11}ClNOSe_2$ (357.60) 29 Fp.: 148 - 150°C (Zers.)
Gef.: C 33.5 H 4.2 Cl 9.5 Se 41.7
Ber.: C 33.58 H 3.94 Cl 9.91 Se 44.16
^{1}H-NMR(CH_2Cl_2) : 1.61 (s, 9H, CMe_3), 7.55 (m, 5H, Phenyl-H)
^{77}Se-NMR(CH_2Cl_2,$CDCl_3$) : - 775 (s, Ph-Se), - 33 (s, Se-Cl)
IR : s. Tab. 10
Raman : 1574 m, 1468 ss, 1158 s, 1066 s, 1020 s, 998 m,
936 m, 886 ss, 788 s, 666 s, 618 ss, 512 s,
416 ss, 296 sst, 248 st, 188 s, 174 cm^{-1} s
MS(FD , CH_2Cl_2) : m/e = 314 (Ph_2Se_2 , 100%) - EI : s.Tab. 8

4. Reaktionen zur Darstellung weiterer selenhaltiger Cyclen

4.1. Reaktion des Diphenyldiselenid mit Silber(I)-hexafluoroarsenat

Das Koordinationsverhalten schwefelorganischer Verbindungen ist eingehend beschrieben[107]. Parallele Untersuchungen der analogen Selenliganden zeigen ähnliche Eigenschaften[2]. Das Komplexverhalten des Selens und seiner Verbindungen ist schon deshalb von Interesse,weil Selen ein Antagonist verschiedener Metalle ist (z.B. gegen Methylquecksilber(II)-Vergiftungen schützt[108]) und zur Sensibilisierung von Metallkatalysatoren Verwendung findet[109].

Während S_8[36], cyclische[110)111)112] und acyclische[113)114] Schwefel-Stickstoff-Verbindungen an Silber(I) mit Hexafluoroarsenat als Gegenion koordiniert werden können, gelingt uns dies nicht mit Se_8[115], 5 und 6, wegen deren Zersetzlichkeit in SO_2, oder 17 und 20, deren Umsetzungen mit $AgAsF_6$ in SO_2 nicht charakterisierbare, amorphe Produkte ergeben.

Daß jedoch Selen ähnliche Koordinationen am Silber(I) wie Schwefel eingehen kann, zeigen die Komplexe mit Triselenan $(CH_2)_3Se_3$ - bzw. Trithian $(CH_2)_3S_3$ - Liganden[116]. Diphenyldisulfid reagiert mit $AgAsF_6$ in flüssigem SO_2 zu $(Ag_2(Ph_2S_2)_4)^{2+}(AsF_6^-)_2$, in dem ein zentrosymmetrischer, sechsgliedriger Ring, bestehend aus zwei durch zwei S_2-Brücken verknüpfte Ag-Atome, vorliegt[117].

Es erschien uns interessant zu untersuchen, ob mit Ph_2Se_2 ein analoger Se-Ag-Cyclus entsteht, obwohl die Se-Se-Bindung schwächer als die S-S-Bindung ist. Es werden gelbe, lichtempfindliche Kristalle isoliert, und die IR-Absorptionen und Raman-Streuungen des Liganden sind im Vergleich zum unkomplexierten Ph_2Se_2 verschoben.

Im Raman-Spektrum verschiebt sich die ν(Se-Se) des freien Liganden (314 cm^{-1}) nach Koordination zu kleineren Wellenzahlen (302 cm^{-1}), was einer Schwächung der Bindung entspricht. Zusätzlich treten im Komplex in diesem Bereich weitere Banden auf (274 st, 254 m cm^{-1}), die auf das Vorliegen mehrerer Se-Se-Bindungen deuten. Im IR-Spektrum werden die charakteristischen Absorptionen der AsF_6-Gruppe bei 700 und 400 cm^{-1}

gefunden. Die ν(Se-C) und "out of plane"-Schwingung des Aromaten sind im Komplex (460, 758 cm^{-1}) nach höheren Wellenzahlen verschoben (Ph_2Se_2 : 455, 753 cm^{-1}).

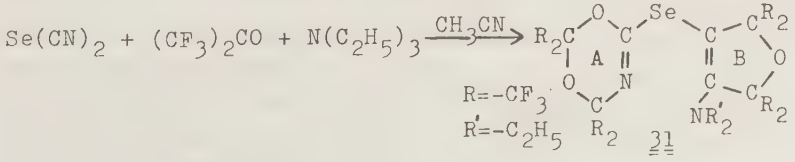
Bei niedriger Quellentemperatur wird im EI-Massenspektrum Ph_2Se_2 gefunden. Dieses und der schwingungsspektroskopische Befund deuten auf eine Koordination unter Erhalt der Se-Se-Bindung. Die Elementaranalyse zeigt ein Ligand-Silber-Verhältnis von 2:1 . Die Molekülstruktur konnte durch Röntgenstrukturanalyse geklärt werden. Sie ergibt ein dem Diphenyldisulfid-Komplex völlig analoges Molekül 30:

$$4\ Ph_2Se_2 + 2\ AgAsF_6 \xrightarrow{SO_2} \underset{30}{(Ag_2(Ph_2Se_2)_4)(AsF_6)_2}$$

4.2. Reaktion von Selendicyanid mit Hexafluoraceton

Makrocyclische Verbindungen, die als Wirtsmoleküle kleine Ionen oder Moleküle koordinieren können, sind in den letzten Jahren intensiv untersucht worden[118]. Arsen(III)cyanid reagiert mit Hexafluoraceton (HFA) zu einem vierzehngliedrigen Heterocyclus[119], bestehend aus zwei Arsenatomen, die über zwei identische Brücken der Sequenz -N-C-N-C-C-O- miteinander verknüpft sind. Es zeigt sich, daß die As-C-Bindungen gespalten, und As-N-Bindungen geknüpft werden.

6 ist der erste Vertreter eines Se-N-Makrocyclus.Uns interessierte die Frage, ob $Se(CN)_2$, das bisher kaum synthetisch genutzt wurde, mit Hexafluoraceton zu einer cyclischen, selenhaltigen Verbindung reagiert, und ob dabei eine Se-N-Bindung entsteht. Die Umsetzungen des HFA mit Cyaniden verlaufen oft nur mit Basenkatalyse[120]. Die Umsetzung des $Se(CN)_2$[121] mit HFA in Gegenwart von Triethylamin führt zu dem Selenan 31, das Triethylamin als Reagens miteinbezieht.



Für die zwei Ethylgruppen werden im ^{1}H-NMR-Spektrum ein Quartett (-CH_2-) und ein Triplett (-CH_3) gefunden. Das ^{77}Se-NMR zeigt ein scharfes Signal bei 397.85 ppm (Me_2Se ext. Standard) und belegt relativ zu arylsubstituierten Seleniden eine vergleichbare und relativ zu CF_3-substituierten eine geringere Entschirmung des Selenatoms (Ph_2Se : 402 , $(CF_3Se)_2$: 528 ppm[59]). Das ^{19}F-NMR-Spektrum zeigt entsprechend vier verschiedenen CF_3- Paaren vier breite Banden. Das ^{13}C-NMR-Spektrum beweist ebenfalls vier verschieden C-CF_3-Gruppen, da vier Quartetts um 118 ppm ($\underline{C}F_3$, $^{1}J(C-F)$=188 Hz) und vier Septetts um 86 ppm ($\underline{C}$-CF_3 , $^{2}J(C-F)$=34 Hz) gefunden werden. Drei weitere Peaks bei 158, 152 und 82.9 ppm werden den drei übrigen Kohlenstoffatomen zugeordnet, und zwar die zwei höheren den Selen benachbarten. Das amino-substituierte C-Atom (82.9 ppm) ist im Vergleich zu anderen olefinischen C-Atomen[122] äußerst hochfeldverschoben. Kopplungen mit ^{77}Se-Kernen werden wegen zu geringer Konzentration (0.15 g in 1 ml $CFCl_3$) nicht beobachtet.

Im IR-Spektrum werden die ν(C=C) und ν(C=N) bei 1589, 1651 und 1661 cm^{-1} gefunden. Folgende weitere Zuordnungen erfolgen: $\nu_{as/s}$(C-H) bei 2990 - 2930 , δ(C-H) um 1380 , $\nu_{s/as}$(C-F)[123] bei 1164 und 1258 und ν(C-O) bei 1118 cm^{-1} .

Im EI-Massenspektrum wird das Molekülion (849.9473 , Peakmatching mit $(PNF_2)_3$) gefunden. Der Abbau ist charakteristisch : Es erfolgt bevorzugt die Spaltung der Se-C-Bindung zu Ring A, während das Fragment der Spaltung zu Ring B nur mit 1% rel. Intensität auftritt. Weitere Bruchstücke ergeben sich vorwiegend aus Ring B.

31 ist eine farblose, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanz, die nur in $CFCl_3$ oder warmen MeOH löslich ist. Danach entsteht 31 nicht sofort in CH_3CN, sondern erst beim Aufarbeiten mit MeOH, da es letzlich aus unpolaren Extrakten isoliert wird. Der größte Teil $Se(CN)_2$ reagiert nicht; Produkte des $Se(CN)_2$ mit HFA konnten bisher nicht isoliert werden. Daß dieses aber möglich sein sollte, zeigt Ring A, in dem zwei Moleküle HFA mit einer Cyanidgruppe cyclisieren. Dieser Reaktionsweg wurde erstmals bei Umsetzungen mit Cyanamiden und HFA beobachtet[124]. Unerwartet ist die Einbeziehung des Katalysators in Ring B. Zwar sind partielle Dehy-

drierungen des Triethylamins zum Enamin in der Reaktion mit Hexafluorpropenoxid bekannt[125], über vollständige Dehydrierungen aber wird unseres Wissens nichts berichtet.

Die Erfahrung zeigt, daß die Art der Produkte von Reaktionen des HFA mit Cyaniden in starkem Maße von den Reaktionsbedingungen abhängt. Die Möglichkeit der präparativen Nutzung von $Se(CN)_2$ beweist Ring A. Zwar kann durch Umsetzung von Dirhodan mit HFA in Gegenwart katalytischer Mengen Triethylamin eine Substanz mit zwei Disulfid-überbrückten Ringen A dargestellt werden[126], doch wird angesichts der leichten Spaltbarkeit von A-Se (Massenspektrum) in 31 eine instabile Verbindung A-Se-A erwartet. Da zudem der Einbau von Selen in den Cyclus und eine Knüpfung einer Se-N-Bindung nicht gefunden wurde, unterblieben im Rahmen dieser Arbeit weitere Reaktionen mit $Se(CN)_2$ und HFA .

4.3. Röntgenstrukturanalysen von 30 und 31

Die Tabelle 15 bzw. 16 enthält die Kristalldaten, die Anzahl der Reflexe und die R-Faktoren bzw. die Atomkoordinaten von 30 und 31, deren Strukturen in den Abbildungen 7 und 8 dargestellt sind. Die Bindungswinkel und -abstände werden in den Tabellen 17 (30) und 18 (31) aufgeführt.

30 ist mit $(Ag_2(Ph_2S_2)_4)(AsF_6)_2$[117] isostrukturell. Die Struktur besteht aus einem zentrosymmetrischen $(Ag_2(Ph_2Se_2)_4)^{2+}$-Kation, das einen sechsgliedrigen Ag_2Se_4-Ring mit Sesselkonformation enthält. Die Diselenideinheiten zweier Liganden verbrücken die Silberatome, während die beiden anderen exocyclisch über ein Selenatom koordinieren. Dieses erklärt die verschiedenen Se-Se-Streuungsfrequenzen im Ramanspektrum. Die Ag-Se-Bindungen (258.0 - 271.1 pm) sind kürzer als im Triselenankomplex (278 pm)[116]. Abgesehen von schwachen Wechselwirkungen zwischen Silber und Fluor (von zwei AsF_6-Gruppen wird eine schwach an Ag^+ koordiniert) ist die Koordination am Silber verzerrt pyramidal, wobei das Silberatom 40 pm außerhalb der Se_3-Ebene liegt.

$Re_2Br_2(CO)_6(Ph_2Se_2)$ ist neben 30 der einzig bekannte, röntgenstrukturanalytisch untersuchte Ph_2Se_2-Komplex[127]. Allerdings ist dieser wegen seiner Brom-Brückenliganden nicht unbedingt

mit 30 vergleichbar. Die Se-Se-Bindungen in den Komplexen (30 : 234.4(2) pm, Rheniumkomplex : 241.1(23) pm) sind länger als im freien Liganden (Ph_2Se_2 : 229(1) pm[128]). Dieses entspricht der im Raman-Spektrum gefundenen bathochromen Verschiebung der Se - Se - Streuungsfrequenz. Im η^2-Liganden ist der Se-Se-Abstand kürzer als im η^1-Liganden.

Die Molekülstruktur von 31 wird durch die Röntgenstrukturanalyse bestätigt. Die Elektronenkonfiguration der Atome C(1) und C(2) wird bestätigt durch die in einer Ebene liegenden Atome Se, C(1), C(2), C(3), C(5) und N(2) und durch die äquidistanten Abstände Se-C(1) und Se-C(6). Diese sind relativ kurz (189 pm) verglichen mit den Se-C-Abständen in Diaryldiseleniden (z.B. Ph_2Se_2 : 193 pm [128]). In Selenoharnstoffen wird der Se-C-Doppelbindungsabstand um 185 pm erwartet[129].

Tabelle 15 : Kristalldaten[117)120)]

Verbindung	30	31	
Formel	$C_{48}H_{40}Ag_2As_2F_{12}Se_8$	$C_{19}H_{10}F_{24}N_2O_3Se$	
Raumgruppe	PĪ	Pbca	
a	1067.6(3)	2700.5(3)	pm
b	1125.3(3)	1442.3(2)	"
c	1362.5(4)	1446.6(2)	"
α	66.40	90	(°)
β	89.67(2)	90	(°)
γ	71.40(2)	90	(°)
V	1407.5	5634.4	$x10^6 pm^3$
Z	1	6	
$D_{berechnet}$	2.13	2.181	g/cm^3
Reflexe(g)	6496	7316	
Reflexe(u)	6453	3665	
Reflexe(a)	4439 F>4δ(F)	2845 F >4δ(F)	
R	0.044	0.044	
R_w	0.039	0.042	

Tabelle 16 : Atomkoordinaten ($x10^{-4}$)

30

	x/a	y/b	z/c
Ag	4305(1)	1460(1)	3503(1)
Se(1)	3209(1)	383(1)	6212(1)
Se(2)	3576(1)	2355(1)	4963(1)
Se(3)	4024(1)	2426(1)	1392(1)
Se(4)	5899(1)	3130(1)	1290(1)
C(11)	3048(5)	745(5)	7480(4)
C(12)	2017(6)	464(6)	8048(5)
C(13)	1909(7)	613(7)	9011(6)
C(14)	2808(7)	1015(7)	9391(5)
C(15)	3795(6)	1302(6)	8828(5)
C(16)	3947(5)	1150(5)	7866(4)
C(21)	1768(5)	3596(5)	4337(4)
C(22)	785(6)	3163(6)	4160(5)
C(23)	-478(7)	4156(8)	3657(5)
C(24)	-686(7)	5516(8)	3378(5)
C(25)	320(7)	5942(7)	3563(5)
C(26)	1553(6)	4968(6)	4052(4)
C(31)	2578(5)	4165(6)	705(4)
C(32)	1894(6)	4824(7)	1292(5)
C(33)	885(7)	6069(8)	784(6)
C(34)	555(7)	6658(7)	-313(5)
C(35)	1222(6)	5987(7)	-910(5)
C(36)	2248(6)	4710(6)	-395(4)
C(41)	5542(6)	4090(5)	2208(4)
C(42)	6256(6)	3480(6)	3239(4)
C(43)	6016(7)	4209(7)	3870(5)
C(44)	5117(8)	5502(8)	3475(5)
C(45)	4404(8)	6127(7)	2467(5)
C(46)	4633(6)	5400(6)	1821(5)
As	1835(1)	-387(1)	3261(1)
F(1)	1672(10)	1271(7)	2885(8)
F(2)	3383(14)	-800(20)	3894(16)
F(3)	2120(12)	-2039(8)	3673(8)
F(4)	2545(22)	-276(14)	2186(10)
F(5)	1404(17)	-555(16)	4468(10)
F(6)	319(12)	196(17)	2696(14)
F(1')	3293(12)	-1418(19)	3282(16)
F(2')	2461(17)	-159(14)	4206(10)
F(3')	1184(12)	-558(17)	2220(10)
F(4')	322(10)	562(15)	3252(11)
F(5')	1382(17)	-1659(16)	4125(15)
F(6')	2177(16)	876(21)	2285(13)

31

	x	y	z
Se	760(1)	5480(1)	7203(1)
C(1)	1417(1)	5157(3)	6901(3)
C(2)	1796(1)	4894(3)	7464(3)
N(2)	1827(1)	4873(3)	8394(3)
C(21)	1503(2)	5450(4)	8972(4)
C(22)	1608(3)	6437(4)	8883(5)
C(23)	2142(2)	4233(3)	8925(3)
C(24)	1856(2)	3425(4)	9315(5)
C(3)	2243(1)	4686(3)	6833(3)

Tabelle 16 Fortsetzung

C(31)	2396(2)	3643(4)	6747(4)
F(31)	2541(1)	3456(2)	5896(3)
F(32)	2768(1)	3413(2)	7288(3)
F(33)	2023(1)	3102(2)	6943(3)
C(32)	2698(2)	5305(4)	7042(4)
F(34)	2568(1)	6177(2)	7027(3)
F(35)	2910(1)	5132(3)	7834(2)
F(36)	3037(1)	5184(3)	6393(2)
O(4)	2092(1)	4956(2)	5935(2)
C(5)	1584(1)	5207(3)	5921(3)
C(51)	1568(2)	6209(3)	5521(4)
F(51)	1765(1)	6805(2)	6094(2)
F(52)	1811(1)	6280(2)	4730(2)
F(53)	1538(1)	4533(2)	4431(2)
C(52)	1328(2)	4542(3)	5243(3)
F(54)	1114(1)	6492(2)	5369(2)
F(55)	856(1)	4701(2)	5150(2)
F(56)	1365(1)	3687(2)	5566(2)
C(6)	491(1)	4280(3)	7376(3)
N(7)	721(1)	3529(2)	7412(2)
C(8)	437(2)	2699(3)	7458(3)
C(81)	688(2)	2038(3)	8148(4)
F(81)	1143(1)	1838(2)	7888(3)
F(82)	705(1)	2401(2)	8963(2)
F(83)	436(1)	1241(2)	8205(3)
C(82)	400(2)	2271(3)	6474(4)
F(84)	215(1)	2896(2)	5910(2)
F(85)	834(1)	2024(2)	6164(3)
F(86)	102(1)	1547(2)	6471(2)
O(9)	-61(1)	2781(2)	7776(2)
C(10)	-267(1)	3655(3)	7903(3)
C(11)	-785(2)	3627(4)	7455(4)
F(11)	-751(1)	3361(3)	6607(2)
F(12)	-995(1)	4445(2)	7488(3)
F(13)	-1066(1)	3037(2)	7917(3)
C(12)	-282(2)	3872(4)	8958(4)
F(14)	169(1)	4057(2)	9254(2)
F(15)	-454(1)	3168(2)	9421(2)
F(16)	-567(1)	4597(2)	9120(3)
O(11)	-12(1)	4379(2)	7469(2)

Tabelle 17 : Bindungswinkel und -abstände von 30

Bindungswinkel (°)

Se(2)-Ag-Se(3)	138.3(2)	Se(2)-Ag-Se(1a)	119.8(2)
Se(3)-Ag-Se(1a)	94.3(2)	Se(2)-Se(1)-Ag(a)	97.9(2)
Ag-Se(2)-Se(1)	97.5(2)	Ag-Se(3)-Se(4)	92.5(2)
Se(2)-Se(1)-C(11)	101.7(3)	C(11)-Se(1)-Ag(a)	106.9(2)
Ag-Se(2)-C(21)	101.5(3)	Se(1)-Se(2)-C(21)	101.6(3)
Ag-Se(3)-C(31)	112.5(3)	Se(4)-Se(3)-C(31)	102.3(3)
Se(3)-Se(4)-C(41)	101.0(3)	Se(1)-C(11)-C(12)	116.0(6)
Se(1)-C(11)-C(16)	123.0(5)	C(12)-C(11)-C(16)	120.8(7)
C(11)-C(12)-C(13)	118.5(8)	C(12)-C(13)-C(14)	120.4(8)
C(13)-C(14)-C(15)	120.7(9)	C(14)-C(15)-C(16)	120.6(9)
C(11)-C(16)-C(15)	119.0(7)	Se(2)-C(21)-C(22)	123.0(5)
Se(2)-C(21)-C(26)	115.5(6)	C(22)-C(21)-C(26)	121.6(6)
C(21)-C(22)-C(23)	118.5(8)	C(22)-C(23)-C(24)	119.8(9)
C(23)-C(24)-C(25)	121.2(7)	C(24)-C(25)-C(26)	118.8(8)
C(21)-C(26)-C(25)	120.2(8)	Se(3)-C(31)-C(32)	121.2(5)
Se(3)-C(31)-C(36)	117.9(6)	C(32)-C(31)-C(36)	120.9(6)
C(31)-C(32)-C(33)	120.0(7)	C(32)-C(33)-C(34)	120.5(9)
C(33)-C(34)-C(35)	119.8(7)	C(34)-C(35)-C(36)	120.0(7)
C(31)-C(36)-C(35)	119.6(7)	Se(4)-C(41)-C(42)	120.0(5)

Tabelle 17 Fortsetzung

C(43)-C(44)-C(45)	122.3(9)	C(44)-C(45)-C(46)	118.4(7)
C(41)-C(46)-C(45)	120.0(7)	F(1)-As-F(2)	87.0(9)
F(1)-As-F(3)	175.2(6)	F(2)-As-F(3)	88.2(10)
F(1)-As-F(4)	86.3(8)	F(2)-As-F(4)	86.0(11)
F(3)-As-F(4)	93.1(8)	F(1)-As-F(5)	92.3(8)
F(2)-As-F(5)	82.7(10)	F(3)-As-F(5)	87.4(8)
F(4)-As-F(5)	168.8(11)	F(1)-As-F(6)	85.8(9)
F(2)-As-F(6)	171.8(12)	F(3)-As-F(6)	98.9(9)
F(4)-As-F(6)	97.4(11)	F(5)-As-F(6)	93.6(10)
F(1')-As-F(2')	88.3(11)	F(1')-As-F(3')	92.0(11)
F(2')-As-F(3')	177.2(8)	F(1')-As-F(4')	175.8(11)
F(2')-As-F(4')	94.2(10)	F(3')-As-F(4')	85.7(9)
F(1')-As-F(5')	93.0(9)	F(2')-As-F(5')	93.0(11)
F(3')-As-F(5')	89.8(10)	F(4')-As-F(5')	83.4(8)
F(1')-As-F(6')	88.4(10)	F(2')-As-F(6')	93.8(11)
F(3')-As-F(6')	83.4(11)	F(4')-As-F(6')	94.8(8)
F(5')-As-F(6')	173.1(12)		

Bindungsabstände ($x10^2$ pm)

Ag-Se(2)	2.580(2)	Ag-Se(3)	2.616(2)
Ag-Se(1a)	2.711(2)	Se(1)-Se(2)	2.344(2)
Se(3)-Se(4)	2.360(2)	C(11)-Se(1)	1.923(7)
C(11)-C(12)	1.388(10)	C(11)-C(16)	1.372(11)
C(12)-C(13)	1.388(12)	C(13)-C(14)	1.365(14)
C(14)-C(15)	1.347(11)	C(15)-C(16)	1.390(11)
C(21)-Se(2)	1.936(6)	C(21)-C(22)	1.350(11)
C(21)-C(26)	1.372(10)	C(22)-C(23)	1.405(9)
C(23)-C(24)	1.360(13)	C(24)-C(25)	1.371(14)
C(25)-C(26)	1.372(9)	C(31)-Se(3)	1.927(6)
C(31)-C(32)	1.359(11)	C(31)-C(36)	1.371(9)
C(32)-C(33)	1.368(9)	C(33)-C(34)	1.364(11)
C(34)-C(35)	1.371(12)	C(35)-C(36)	1.398(8)
C(41)-Se(4)	1.922(8)	C(41)-C(42)	1.389(9)
C(41)-C(46)	1.366(8)	C(42)-C(43)	1.381(13)
C(43)-C(44)	1.348(10)	C(44)-C(45)	1.363(11)
C(45)-C(46)	1.395(13)	As-F(1)	1.675(9)
As-F(2)	1.702(17)	As-F(3)	1.633(10)
As-F(4)	1.623(18)	As-F(5)	1.658(16)
As-F(6)	1.605(14)	As-F(1')	1.610(15)
As-F(2')	1.598(19)	As-F(3')	1.687(19)
As-F(4')	1.625(12)	As-F(5')	1.659(18)
As-F(6')	1.653(20)		

Tabelle 18 : Bindungswinkel und -abstände von 31

Bindungswinkel (°)

C(1)-Se-C(6)	99.5(2)	Se-C(1)-C(2)	129.6(3)
Se-C(1)-C(5)	119.6(3)	C(2)-C(1)-C(5)	110.8(3)
C(1)-C(2)-N(2)	130.6(4)	C(1)-C(2)-C(3)	106.8(3)
N(2)-C(2)-C(3)	122.4(3)	C(2)-N(2)-C(21)	121.1(4)
C(2)-N(2)-C(23)	124.8(4)	C(21)-N(2)-C(23)	113.8(4)
N(2)-C(21)-C(22)	112.8(5)	N(2)-C(23)-C(24)	112.5(4)
C(2)-C(3)-C(31)	116.1(4)	C(2)-C(3)-C(32)	113.1(4)
C(31)-C(3)-C(32)	111.1(4)	C(2)-C(3)-O(4)	105.3(3)
C(31)-C(3)-O(4)	105.5(3)	C(32)-C(3)-O(4)	104.4(3)
C(3)-C(31)-F(31)	110.4(4)	C(3)-C(31)-F(32)	113.4(4)
F(31)-C(31)-F(32)	106.1(4)	C(3)-C(31)-F(33)	110.7(4)
F(31)-C(31)-F(33)	108.0(5)	F(32)-C(31)-F(33)	108.0(5)

Tabelle 18 Fortsetzung

C(3)-C(32)-F(34)	109.8(4)	C(3)-C(32)-F(35)	114.2(4)
F(34)-C(32)-F(35)	108.4(5)	C(3)-C(32)-F(36)	109.5(4)
F(34)-C(32)-F(36)	107.6(5)	F(35)-C(32)-F(36)	107.0(4)
C(3)-O(4)-C(5)	111.1(3)	C(1)-C(5)-O(4)	105.5(3)
C(1)-C(5)-C(51)	113.0(3)	O(4)-C(5)-C(51)	105.6(3)
C(1)-C(5)-C(52)	116.2(3)	O(4)-C(5)-C(52)	106.5(3)
C(51)-C(5)-C(52)	109.3(4)	C(5)-C(51)-F(51)	111.3(4)
C(5)-C(51)-F(52)	112.3(4)	F(51)-C(51)-F(52)	107.2(4)
C(5)-C(51)-F(54)	112.2(4)	F(51)-C(51)-F(54)	106.4(4)
F(52)-C(51)-F(54)	107.2(4)	C(5)-C(52)-F(53)	112.8(4)
C(5)-C(52)-F(55)	113.3(4)	F(53)-C(52)-F(55)	109.5(4)
C(5)-C(52)-F(56)	108.8(4)	F(53)-C(52)-F(56)	106.0(4)
F(55)-C(52)-F(56)	105.9(4)	Se-C(6)-N(7)	127.4(3)
Se-C(6)-O(11)	107.3(3)	N(7)-C(6)-O(11)	125.3(3)
C(6)-N(7)-C(8)	117.7(3)	N(7)-C(8)-C(81)	108.4(3)
N(7)-C(8)-C(82)	109.1(3)	C(81)-C(8)-C(82)	112.1(4)
N(7)-C(8)-O(9)	116.9(3)	C(81)-C(8)-O(9)	104.9(3)
C(82)-C(8)-O(9)	105.4(3)	C(8)-C(81)-F(81)	111.3(4)
C(8)-C(81)-F(82)	110.9(4)	F(81)-C(81)-F(82)	108.4(4)
C(8)-C(81)-F(83)	110.4(4)	F(81)-C(81)-F(83)	107.7(4)
F(82)-C(81)-F(83)	108.0(4)	C(8)-C(82)-F(84)	108.7(4)
C(8)-C(82)-F(85)	111.4(4)	F(84)-C(82)-F(85)	108.4(4)
C(8)-C(82)-F(86)	110.9(4)	F(84)-C(82)-F(86)	108.0(4)
F(85)-C(82)-F(86)	109.3(4)	C(8)-O(9)-C(10)	119.6(3)
O(9)-C(10)-C(11)	106.4(4)	O(9)-C(10)-C(12)	108.8(3)
C(11)-C(10)-C(12)	113.1(4)	O(9)-C(10)-O(11)	115.0(3)
C(11)-C(10)-O(11)	106.0(4)	C(12)-C(10)-O(11)	107.7(3)
C(10)-C(11)-F(11)	110.1(4)	C(10)-C(11)-F(12)	110.8(4)
F(11)-C(11)-F(12)	109.4(5)	C(10)-C(11)-F(13)	109.0(4)
F(11)-C(11)-F(13)	109.3(5)	F(12)-C(11)-F(13)	108.2(4)
C(10)-C(12)-F(14)	109.5(4)	C(10)-C(12)-F(15)	110.9(4)
F(14)-C(12)-F(15)	108.7(4)	C(10)-C(12)-F(16)	110.4(4)
F(14)-C(12)-F(16)	108.7(4)	F(15)-C(12)-F(16)	108.6(4)
C(6)-O(11)-C(10)	116.9(3)		

Bindungsabstände (pm)

Se-C(1)	188.6(4)	Se-C(6)	189.4(4)
C(1)-C(2)	136.1(5)	C(1)-C(5)	148.9(6)
C(2)-N(2)	134.9(6)	C(2)-C(3)	154.4(6)
N(2)-C(21)	146.8(7)	N(2)-C(23)	147.1(6)
C(21)-C(22)	145.8(8)	C(23)-C(24)	150.8(8)
C(3)-C(31)	156.6(7)	C(3)-C(32)	154.8(6)
C(3)-O(4)	141.6(5)	C(31)-F(31)	131.9(7)
C(31)-F(32)	131.4(7)	C(31)-F(33)	130.5(6)
C(32)-F(34)	130.5(7)	C(32)-F(35)	130.6(6)
C(32)-F(36)	132.3(6)	O(4)-C(5)	142.0(4)
C(5)-C(51)	155.7(6)	C(5)-C(52)	153.6(6)
C(51)-F(51)	130.7(6)	C(51)-F(52)	132.4(6)
C(51)-F(54)	131.1(5)	F(53)-C(52)	130.4(6)
C(52)-F(55)	130.3(5)	C(52)-F(56)	132.2(6)
C(6)-N(7)	124.9(5)	C(6)-O(11)	137.2(5)
N(7)-C(8)	142.2(5)	C(8)-C(81)	153.7(6)
C(8)-C(82)	155.5(7)	C(8)-O(9)	142.8(5)
C(81)-F(81)	131.7(5)	C(81)-F(82)	129.2(6)
C(81)-F(83)	133.9(5)	C(82)-F(84)	131.4(6)
C(82)-F(85)	130.5(6)	C(82)-F(86)	131.9(6)
O(9)-C(10)	138.9(5)	C(10)-C(11)	154.2(6)
C(10)-C(12)	155.9(7)	C(10)-O(11)	139.9(5)
C(11)-F(11)	128.8(7)	C(11)-F(12)	131.1(7)
C(11)-F(13)	132.2(7)	C(12)-F(14)	131.9(6)
C(12)-F(15)	130.1(6)	C(12)-F(16)	132.0(6)

Abbildung 7

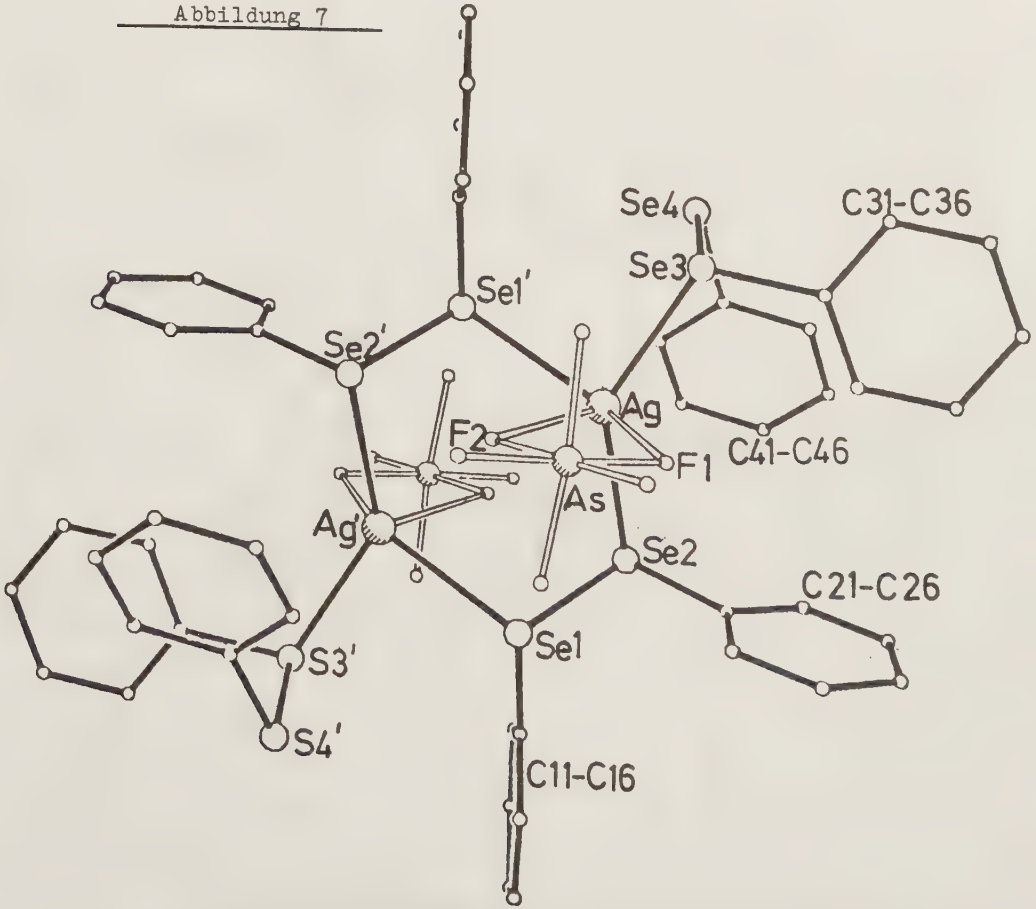
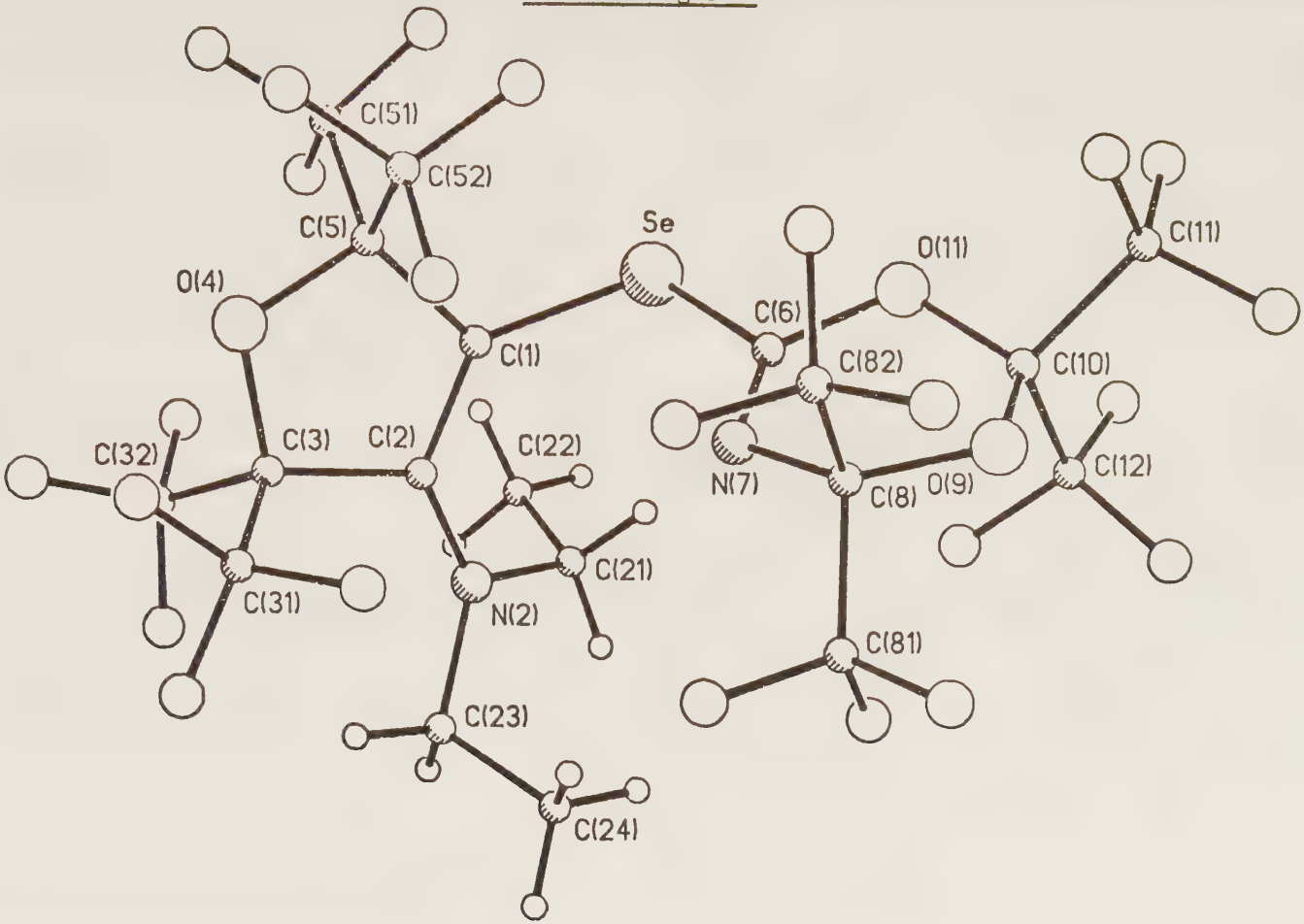

Se4
C31-C36
Se3
Se1'
Se2'
Ag
F2
F1
C41-C46
As
Ag'
Se2
C21-C26
Se1
S3'
S4'
C11-C16

Abbildung 8


C(51)
C(52)
C(5)
Se
O(11)
C(11)
O(4)
C(6)
C(1)
C(82)
C(10)
C(32)
C(3)
C(2)
C(22)
N(7)
C(8)
O(9)
C(12)
C(21)
C(31)
N(2)
C(81)
C(23)
C(24)

4.4. Experimenteller Teil von 30 und 31

Darstellung von 30

0.3 g (1 mmol) $AgAsF_6$ und 0.62 g (2 mmol) Diphenyldiselenid werden in einer Glasdruckapparatur vorgegeben und 30 ml SO_2 zukondensiert. Nach Erwärmen auf 20°C wird 4 h unter Lichtausschluß gerührt, filtriert, das SO_2 abgezogen und das gelbe Rohprodukt dreimal aus SO_2 umkristallisiert. Ausbeute : 0.7 g (0.4 mmol , 76%).

$C_{48}H_{40}Ag_2As_2F_{12}Se_8$ (1843.96) 30 Fp.: 143°C (Zers.)
Gef.: C 31.8 H 2.3 F 12.6
Ber.: C 31.26 H 2.28 F 12.36
IR : 3070 s, 2960 sst,N, 2880 st,N, 1571 s, 1470 sst,N, 1445 sst, 1370 m,N, 1305 ss, 1184 ss, 1160 ss, 1068 s, 1021 s, 1000 m, 928 ss, 835 ss, 775 m, 753 st, 700 sst, 685 sch, 672 m, 610 ss, 471 s, 460 m, 400 cm^{-1} st
Raman : 1572 st, 1278 s, 1164 ss, 1064 st, 1020 st, 1000 st, 678 ss, 614 ss, 302 st, 274 st, 254 m, 234 sst, 190 cm^{-1} m
MS(EI , >70m/e) : 314 (Ph_2Se_2 , 42%), 234 (Ph_2Se , 15%), 157 (PhSe , 92%) , 77 (Ph , 100%)

Darstellung von 31

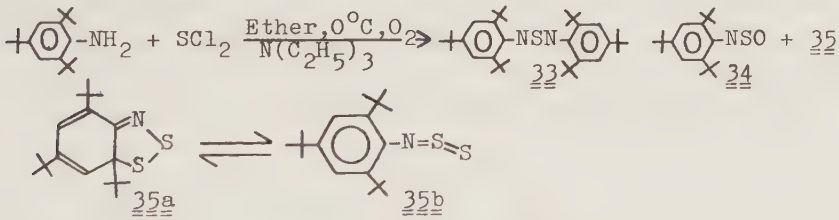
Zu einer bei -180°C erstarrten Lösung aus 2.95 g (22.5 mmol) $Se(CN)_2$ in 80 ml CH_3CN werden zunächst 0.45 g (4.4 mmol) $N(C_2H_5)_3$ gegeben, und anschließend 11.3 g (68.1 mmol) HFA zukondensiert. Es wird vorsichtig aufgetaut, wobei entstehender Überdruck durch Öffnen zum Vakuumarbeitsteil reduziert wird. Nach 4 h Rühren bei 20°C wird das Solvens abgezogen, der Rückstand in 100 ml Toluol suspendiert und von gelben Niederschlag ($Se(CN)_2$) filtriert. Der ölige Rückstand des Filtrats wird dreimal mit 30 ml heißem n-Hexan extrahiert, die vereinigten Extrakte eingeengt und der Rückstand mit wenig Methanol heiß aufgenommen. Bei -10°C kristallisiert 31 und Selen. Es wird aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute : 0.2 g (0.23 mmol , 5% bez. auf $N(C_2H_5)_3$).

$C_{19}H_{10}F_{24}N_2O_3Se$ (849.94) 31 Fp.: 105°C
Gef.: C 31.0 H 1.3 F 49.3
Ber.: C 26.85 H 1.18 F 53.64
^{1}H-NMR($CFCl_3$) : 1.14 (t, 6H, -$\underline{C}H_3$, J=8 Hz) ,
3.59 (q, 4H, -$\underline{C}H_2$- , J=8 Hz)
^{77}Se-NMR($CFCl_3$,$CDCl_3$) : + 397.85 (Me_2Se ext. Standard)
^{19}F-NMR($CFCl_3$,$CDCl_3$) : -71.3 , -73.73 , -79.13 , -80.6
^{13}C-NMR($CFCl_3$,$CDCl_3$) : 158.3 , 152.2 (s, $\underline{C}$-Se-$\underline{C}$), 120.4 ,
119.9 , 118.3 , 117.6 (q, -$\underline{C}F_3$, ^{1}J(C-F)=288.6 Hz),
91.1 , 89.6 , 88.9 , 83.0 (sp, $\underline{C}(CF_3)_2$, ^{2}J(C-F)= 36.6 ,
36.3 , 31.5 , 34.4 Hz), 82.9 (s, N-$\underline{C}$=C)
IR : 2990 s, 2930 ss, 1661 m, 1651 m, 1589 st, 1496 s, 1480 s,
1465 s, 1380 m, 1355 ss, 1308 s, 1290 m,sch, 1271 st,sch,
1258 sst, 1230 sst, 1208 s, 1164 sst, 1145 sch, 1118 st,
1089 m, 1055 s, 1019 s, 979 st, 960 m, 908 s, 859 ss, 763 ss,
754 ss, 731 m, 720 m, 709 s, 545 cm^{-1} ss
MS(EI , >60m/e) : 850 (M, 15%), 831 (M -F, 11%), 781 (M -CF_3,
1%), 492 (M -A, 71%), 477 (M -Me,A, 75%), 461 (M -A,C_2H_5, 16%),
446 (10%), 438 (M -B, 1%), 423 (M -A,CF_3, 7%), 412 (M -A,Se,
15%), 384 (13%), 335 (20%), 314 (9%), 285 (10%),
235 (12%), 192 (9%), 169 (55%), 147 (22%), 120 (16%),
97 (17%), 80 (Se, 14%), 69 (CF_3, 100%)

5. Umsetzungen von Tri-t.-butylanilin mit Chalkogen(oxi)chloriden und Reaktionen der Produkte

5.1. Umsetzungen von Tri-t.-butylanilin mit Chalkogen(oxi)-chloriden

Der 2,4,6-Tri-t.-butylphenylrest ist ein sperriger Substituent, dessen stabilisierende Eigenschaft beispielsweise zur Synthese des azobenzol-analogen "Phosphobenzol" mit einer P=P-Doppelbindung[130] oder des ersten Phosphaketens[131] genutzt wurde. Das Anilinderivat kann zu ungewöhnlichen S-N- bzw. Se-N-Verbindungen führen. Zwar reagiert 2,4,6-Tri-t.-butylanilin 32 mit SCl_2 in Gegenwart von zwei Equivalenten $N(C_2H_5)_3$ nicht zu einer stabilen Thionitrosoverbindung, sondern zu N,N'-Bis-tri-t.-butylphenyl-schwefeldiimid 33, 2,4,6-Tri-t.-butylsulfinylanilin 34 und 2,4,6-Tri-t.-butyl-7,8-dithia-9-azabicyclo [4.3.0] nona-2,4,9-trien 35a, doch ist letzteres wegen seines Temperatur und Solvens abhängigen Gleichgewichtes mit 2,4,6-Tri-t.-butylthiosulfinylanilin 35b von Interesse[132)133)].



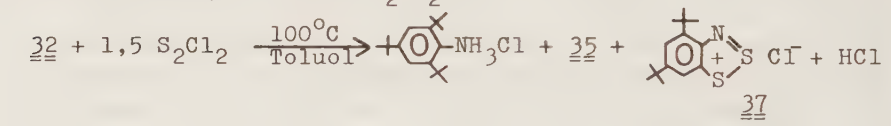
34 entsteht durch Abfangen der intermediär gebildeten Thionitrosoverbindung mit Luftsauerstoff. In besserer Ausbeute entsteht 35 in der Reaktion von 32 mit S_2Cl_2 in Gegenwart von zwei Equivalenten $N(C_2H_5)_3$ [134)]. Die gleiche Umsetzung mit 2-Methyl-4,6-di-t.-butylanilin führt zu 2-Methyl-4,6-di-t.-butylthiosulfinylanilin 36 [134)], das kein Isomerengleichgewicht in Lösung zeigt. Die Röntgenstrukturanalysen der gelben Kristalle 35a[135)] bzw. roten Kristalle 36[136)] bestätigen die cyclische bzw. acyclische Form.

Wenig andere Thiosulfinylamine wurden beschrieben[137)]. Weniger stabilisierend als die Tri-t.-butylphenylgruppe ist die t.-Butylgruppe, da in der Reaktion von N-t.-Butyl-S,S-dichloroschwefelimid mit Hexamethyldisilthian t.-Butyl-N-thiosulfinylamin

(Me_3C-NSS) als gelbes Öl entsteht[138], doch kann die Charakterisierung nicht zufriedenstellend sein[139]. Uns interessierten in diesem Zusammenhang die Reaktionen von 32 mit $SOCl_2$, $SeOCl_2$, Se_2Cl_2 und S_2Cl_2.

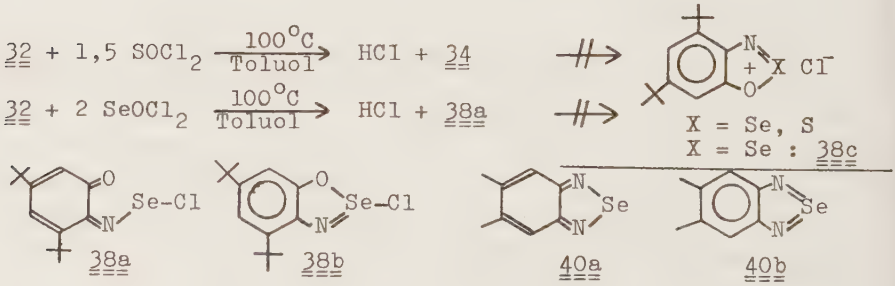
Die Umsetzungen wurden ohne HCl-Fänger in siedendem Toluol durchgeführt. Bei Raumtemperatur entstanden rote Suspensionen weißer Niederschläge (Hydrochloride), die nach Erhitzen unter HCl-Entwicklung verschwanden. Zum Aufarbeiten kristallisierten wir polare Produkte aus Toluol und unpolare aus Methanol.

Bei Raumtemperatur reagieren S_2Cl_2 und 32 unter Bildung von Tri-t.-butylaniliniumhydrochlorid 32a , 35 und wenig 4,6-Di-t.-butyl-benzo-1,2,3-dithiazoliumchlorid 37 (Toluol, 20°C, 2 h , Molverhältnis 1:1). Die Ausbeute an 37 steigt in siedendem Toluol und 1,5-Equivalenten S_2Cl_2.



37

Mit $SOCl_2$ entsteht nicht analog ein Benzo-1,2,3-oxathiazoliumsalz, sondern in über 80% Ausbeute das bekannte[132] 2,4,6,-Tri-t.-butylsulfinylanilin 34 (Toluol, 100°C, 4 h, Molverhältnis 1:1,5). $SeOCl_2$ dagegen reagiert in geringer Ausbeute zu 38.

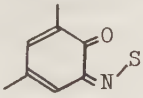


38a 38b 40a 40b

38 kristallisiert aus MeOH bei tiefen Temperaturen und ist nicht luftempfindlich. Die gute Löslichkeit in Ether und To-

luol und der im EI-Massenspektrum auftretende Molpeak bei 333 m/e lassen 38a oder 38b, jedoch keinesfalls das Salz 38c erwarten.

Während zu 38b analoge Benzo-1,2λ^4,3-oxaselenazole unbekannt sind, kann das 38a entsprechende Azachinon 39 in der Reaktion von Dimethylphenol mit Seleninsäureanhydrid in Gegenwart von Hexamethyldisilazan isoliert werden[140)141)].



39

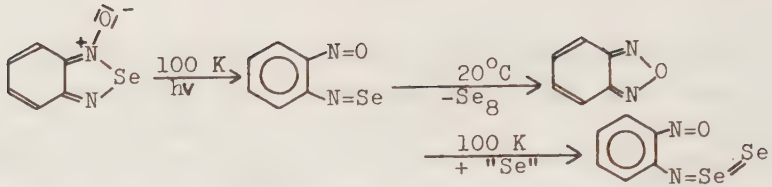
Eine bessere Zuordnung von 38a oder 38b sollte durch ^{77}Se-NMR-spektroskopischen Vergleich mit 5,6-Dimethylbenzo-2,1,3-selenadiazol 40 möglich sein. Das farblose, luftunempfindliche 40[142)] wird von uns durch Umsetzung von 4,5-Dimethylphenyl-1,2-diamin mit $SeOCl_2$ in siedendem Toluol dargestellt und ^{77}Se-NMR-spektroskopisch vermessen. Die chemische Verschiebung ist der von 38 vergleichbar.

Für Benzo-2,1,3-selenadiazole werden vorwiegend chinoide Strukturen diskutiert und durch Röntgenstrukturanalyse[143)] bestätigt, während Dipolmomentuntersuchungen Diimidstrukturen bevorzugen[144)].

Da für 38 und 40 ähnliche chemische Verschiebungen in den ^{77}Se-NMR-Spektren gefunden werden, liegen entweder 38a und 40a oder 38b und 40b vor. Da die Röntgenstrukturanalyse 38a sichert, sind die ^{77}Se-NMR-Spektren ein Indiz für die chinoide Struktur von Benzo-2,1,3-selenadiazolen.

$SeCl_4$ reagiert mit 32 im Molverhältnis 1:2 in siedendem Toluol nicht zu einem Selendiimid Ar-N=Se=N-Ar . Aus der Lösung fallen direkt 80 - 90% des eingesetzten Selens elementar aus. Nach Abziehen des Solvens verbleibt ein rotes, in organischen Solventien lösliches Öl, aus dem nach einiger Zeit das restliche Selen ausfällt.

Im Gegensatz zu stabilen Thiosulfinylaminen[137)145)] sind Analoge des Selens nur als kurzlebige Transienten der Blitzlichtphotolyse von Benzo-2,1,3-selenadiazol-1-on in einer Methanol/Ethanol-Matrix bei 100 K UV-spektroskopisch untersucht[146)]. Der Selenonitroso-Transient bildet in Gegenwart von photolytisch erzeugtem Selen den Selenoseleninyl-Transienten.



Ein bei Raumtemperatur stabiles Selenoseleninylanilin kann von uns durch Umsetzen von Se_2Cl_2 mit 32 nicht dargestellt werden. Bei -78°C in Dioxan wird ebenso wie in siedendem Toluol quantitativ Selen ausgeschieden.

5.1.1. Röntgenstrukturanalyse von 38a

Die Tabellen 19 und 20 enthalten die Atomkoordinaten und die Bindungswinkel und -abstände. Die Kristalldaten werden in Tabelle 21 (s. Kap. 5.2.4.) dargestellt.

Die azachinoide Struktur 38a (Abb. 9) findet ihre Bestätigung in verschieden langen C-C-Abständen des Cyclohexadienrings und den kurzen C-N- und C-O-Abständen. Der Se-N-Abstand ist mit 176.6 pm überraschend kurz - kürzer als zum Beispiel der mittlere Se-N-Abstand im Se_4N_4[15], in dem beträchtliche π-Bindungsanteile erwartet werden. Im Azachinon 39[141] ist die Se-N-Bindung wesentlich länger (180.5 pm). Der Se-Cl-Abstand entspricht dem einer Einfachbindung[96)106)]. Wie in 39 ist in 38a das Se-Atom relativ zum O-Atom syn angeordnet. Die Summe der van-der-Waals-Radien von Selen und Sauerstoff beträgt 340 pm, und für eine Se-O-Einfachbindung wird ein Abstand von 177 pm erwartet[141]. Der Se-O-Kontaktabstand in 38a (207.9 pm) ist kürzer als in 39 (257.7 pm), doch kann eine Se-O-Bindung wegen der Geometrie (Atome N,O,Se,Cl coplanar und Winkel(OSeCl) fast 180°) ausgeschlossen werden. Die starke Se-O-Wechselwirkung bedingt eine längere C-O-Bindung (128.3 pm bzw. 39 : 124.0 pm) und eine größere Erniedrigung der C=O-Valenzschwingung (38a : 1600 , 39 : 1613 cm^{-1}). Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß in den Azachinonen 38a oder 39 ein wesentlicher Einfluß des Selensubstituenten auf die Se-N-Bindung und den Se-O-Kontaktabstand vorliegt.

Abbildung 9

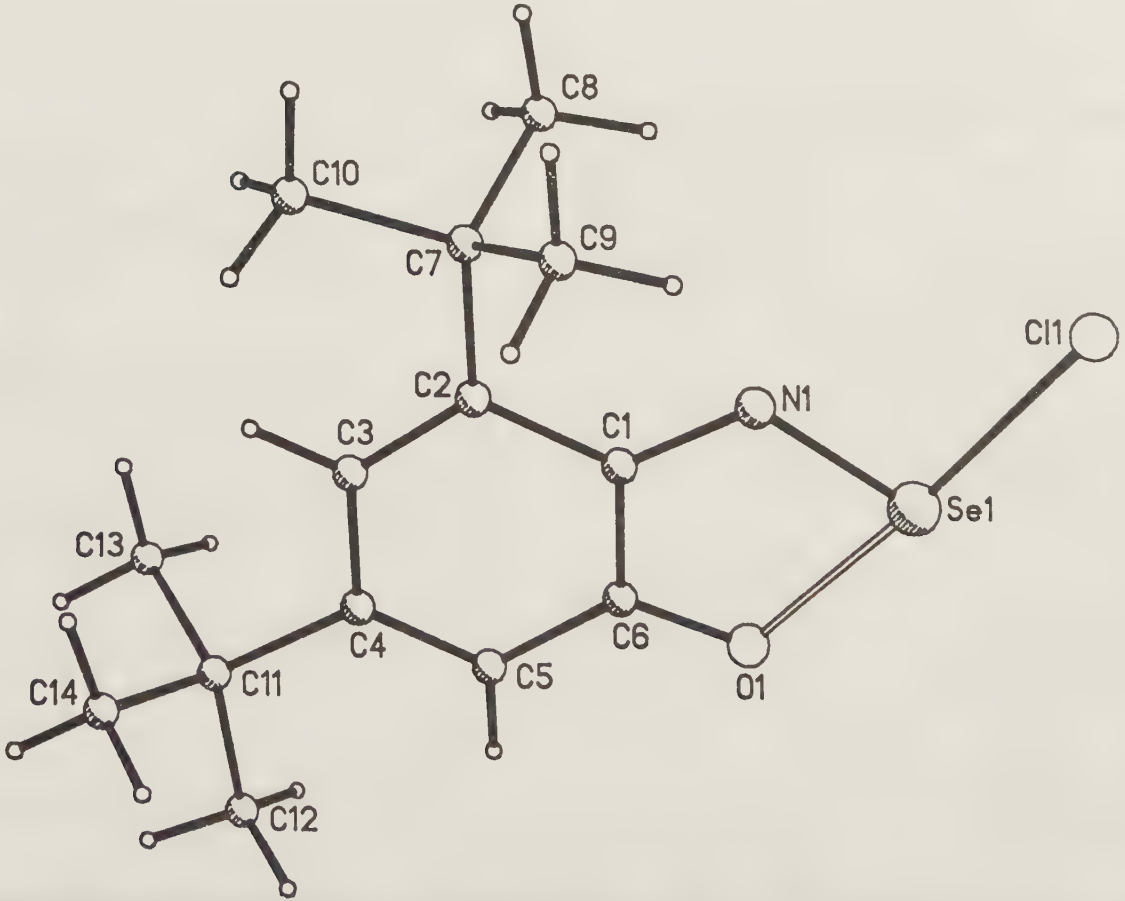


Tabelle 19 : Atomkoordinaten 38a ($(x10^{-4})$)

	x	y	z
Se(1)	3982(1)	5349(1)	6023(1)
Cl(1)	2459(1)	5069(1)	5579(1)
O(1)	5371(2)	5464(2)	6440(3)
N(1)	4222(2)	4104(3)	5918(2)
C(1)	5070(3)	3843(3)	6142(3)
C(2)	5391(3)	2860(3)	6097(2)
C(3)	6294(3)	2735(3)	6335(2)
C(4)	6935(3)	3495(3)	6654(3)
C(5)	6639(3)	4413(3)	6701(3)
C(6)	5713(3)	4611(3)	6437(3)
C(7)	4726(3)	2039(3)	5777(3)
C(8)	4287(3)	2225(4)	4819(3)
C(9)	3987(3)	1980(4)	6338(3)
C(10)	5205(3)	1055(3)	5848(4)
C(11)	7931(3)	3217(3)	6919(3)
C(12)	8511(3)	4079(4)	7295(4)
C(13)	8265(3)	2852(4)	6103(3)
C(14)	8028(3)	2396(4)	7595(3)

Tabelle 20 : Bindungswinkel und -abstände 38a

Bindungswinkel (°)

Cl(1)-Se(1)-O(1)	174.7(1)	Cl(1)-Se(1)-N(1)	91.1(1)
O(1)-Se(1)-N(1)	83.7(1)	Se(1)-O(1)-C(6)	108.1(3)
Se(1)-N(1)-C(1)	116.6(3)	N(1)-C(1)-C(2)	124.3(4)
N(1)-C(1)-C(6)	116.4(4)	C(2)-C(1)-C(6)	119.3(4)
C(1)-C(2)-C(3)	115.7(3)	C(1)-C(2)-C(7)	120.2(3)
C(3)-C(2)-C(7)	124.1(3)	C(2)-C(3)-C(4)	125.2(4)
C(3)-C(4)-C(5)	119,3(4)	C(3)-C(4)-C(11)	118.1(3)
C(5)-C(4)-C(11)	122.6(4)	C(4)-C(5)-C(6)	119.1(4)
O(1)-C(6)-C(1)	115.1(4)	O(1)-C(6)-C(5)	123.6(4)
C(1)-C(6)-C(5)	121.3(4)	C(2)-C(7)-C(8)	109.3(3)
C(2)-C(7)-C(9)	110.8(3)	C(2)-C(7)-C(10)	111.1(3)
C(4)-C(11)-C(12)	111.9(4)	C(4)-C(11)-C(13)	108.4(3)
C(4)-C(11)-C(14)	109.6(4)		

Bindungsabstände ($x10^2$ pm)

Se(1)-Cl(1)	2.302(2)	Se(1)-O(1)	2.079(3)
Se(1)-N(1)	1.766(4)	O(1)-C(6)	1.283(5)
N(1)-C(1)	1.310(5)	C(1)-C(2)	1.445(6)
C(1)-C(6)	1.450(6)	C(2)-C(3)	1.352(5)
C(2)-C(7)	1.530(5)	C(3)-C(4)	1.448(5)
C(4)-C(5)	1.348(6)	C(4)-C(11)	1.528(5)
C(5)-C(6)	1.407(6)	C(7)-C(8)	1.533(5)
C(7)-C(9)	1.537(6)	C(7)-C(10)	1.530(6)
C(11)-C(12)	1.526(7)	C(11)-C(13)	1.533(7)
C(11)-C(14)	1.531(7)		

5.2. Benzodithiazoliumsalze

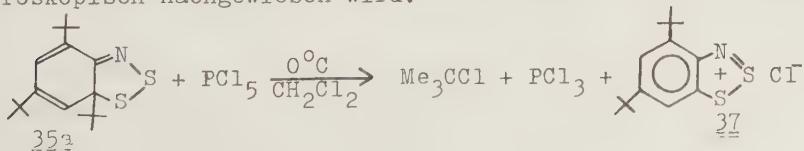
5.2.1. Darstellung durch Umsetzungen des Benzodithiazols 35a mit Elementhalogeniden

In einem deutschen Patent aus dem Jahre 1914, das 1922 publiziert wurde, berichtet R.Herz[147] über die Reaktion von Aniliniumhydrochlorid mit S_2Cl_2, die zu Benzodithiazoliumchloriden führt. Voraussetzung für diese Reaktion ist, daß die Aniline freie ortho-Positionen haben. Die übrigen drei Positionen des Ringes können mit Alkoxi- , Dialkylamino- , Diarylaminogruppen oder Halogen ganz oder teilweise substituiert sein[148]. Bei freier para-Position wird Chlorierung beobachtet. Die Hydrolyse dieser Salze führt zu ortho-Mercaptoanilinen, die ihrerseits die Basis für die Synthese von Farbstoffen sind[148].

Mechanistische Vorstellungen der Herz-Reaktion diskutieren die Bildung instabiler Thiosulfinylamine, die zu Benzodithiazolen cyclisieren und nach Oxidation das Herz-Produkt ergeben[148)149)]. Anschließend findet die Chlorierung der para-Position mit überschüssigem S_2Cl_2 statt. Dieses widerspricht jedoch den Ergebnissen, nach denen das aus o-Mercaptoanilin und $SOCl_2$ dargestellte, unsubstituierte Benzo-1,2,3-dithiazoliumchlorid nicht mit S_2Cl_2 unter Herz-Bedingungen reagiert[150].

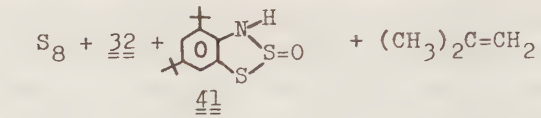
In beiden o-Positionen durch Alkylgruppen blockierte Aniline reagieren mit S_2Cl_2 in Ether bei 0^oC in Gegenwart von zwei Equivalenten Triethylamin zu Thiosulfinylaminen[137]. In Lösung des so dargestellten 35 liegt neben dem acyclischen Tautomeren 35b auch das cyclische Tautomere 35a vor. Drastischere Bedingungen in der Reaktion von 32 mit S_2Cl_2 führen zu 37 (s. Kap. 5.1.). Dieses veranlaßte uns im Hinblick auf den Mechanismus der Herz-Reaktion, 35 und 36 mit Elementhalogeniden umzusetzen.

Von den in Lösung vorliegenden Tautomeren 35a und 35b reagiert bevorzugt das Benzodithiazol 35a mit PCl_5, $SbCl_5$ und BBr_3. Die Umsetzung mit PCl_5 führt in guter Ausbeute zu 37. Die Bildung verläuft unter t.-Butylchloridabspaltung, die ^{1}H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen wird.



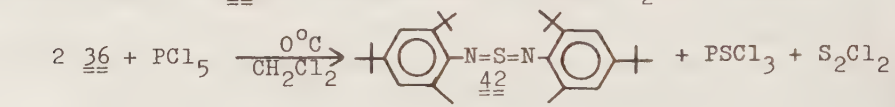
35a 37

Die Reaktion verläuft komplexer als die Gleichung angibt, da als Nebenprodukt das Hydrochlorid 32a entsteht. Die Abspaltung der t.-Butylgruppe als Isobuten wird bei der Thermolyse von 35 beobachtet. Dabei entsteht in Gegenwart von feuchtem Lösungsmittel das Benzo-1,2,3-dithiazolin-2-on 41[151].



41

Bei der Thermolyse von 36 dagegen findet keine Eliminierung[151] der Methyl- oder t.-Butylgruppe statt. Fast erwartungsgemäß fanden wir, daß 36 mit PCl_5 nicht unter t.-Butyl- oder Methylchloridabspaltung zu Benzodithiazoliumsalzen reagiert, aber unter Schwefelabspaltung zum Schwefeldiimid 42 , das auch in der Umsetzungen von 36 mit Phosphanen[152] oder Br_2[153] entsteht



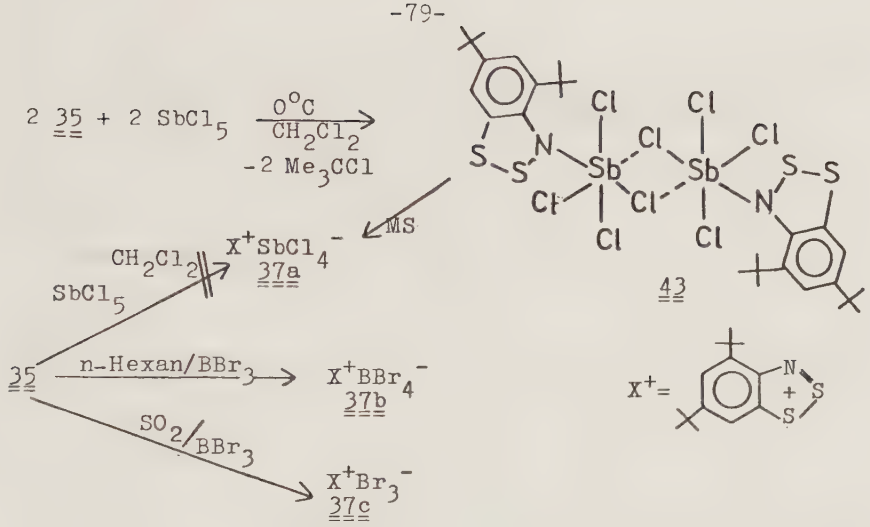
42

Diese Reaktionen und die Thermolysen[151] machen deutlich, daß Thiosulfinylaniline anders als ihre isomeren Benzodithiazole reagieren.

Die Reaktionen anderer chloridhaltiger Reagentien (BCl_3, Toluol, -78°C / Cl_2, CH_2Cl_2, -50°C / $S_3N_2Cl_2$, CH_2Cl_2 , 0°C) mit 35 ergeben auch 32a, Me_3CCl und 37.

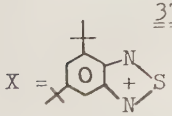
Ohne Bildung von 32a, aber unter t.-Butylchlorid-Eliminierung verläuft die Umsetzung von 35 mit $SbCl_5$. Das Produkt fällt nach Abziehen des Lösungsmittels als analysenreiner Schaum an. Die Eigenschaften stimmen nicht für ein zunächst vermutetes Tetrachloroantimonat 37a überein. Die orange Substanz ist luftstabil, löslich in Toluol und Ether , und fällt beim Ausfällen mit n-Hexan als rotes Öl an. Die Molekulargewichtsbestimmung schließlich zeigt, daß das Molekül dimer vorliegt. Übereinstimmend mit den spektroskopischen Befunden formulieren wir Strukturvorschlag 43 . Die vermutete Koordination am N-Atom und die Dimerisierung über Chlorobrücken kann allerdings nicht belegt werden.

PBr_3 reagiert mit 35 in Abhängigkeit vom Lösungsmittel unter Bildung von t.-Butylbromid zum Tetrabromoborat 37b (in n-Hexan) bzw. zum Tribromid 37c (in SO_2).



5.2.2. Darstellung durch Anionenaustauschreaktionen von 4,6-Di-t.-butylbenzo-1,2,3-dithiazolium-chlorid

Durch Anionenaustauschreaktionen gelang uns ebenfalls die Synthese neuer Benzodithiazoliumsalze. Ausgehend vom Chlorid 37 werden durch Umsetzen mit $Ag^+AsF_6^-$, $Ag^+CF_3SO_3^-$ und $SbCl_5$ die 4,6-Di-t.-butylbenzo-1,2,3-dithiazoliumsalze 37d,e und f dargestellt[154].



37 X^+Cl^- + $SbCl_5$ $\xrightarrow[CH_2Cl_2]{0°C}$ X^+ $SbCl_6^-$ 37d

37 + $AgAsF_6$ $\xrightarrow[SO_2]{-78°C}$ X^+ AsF_6^- 37e

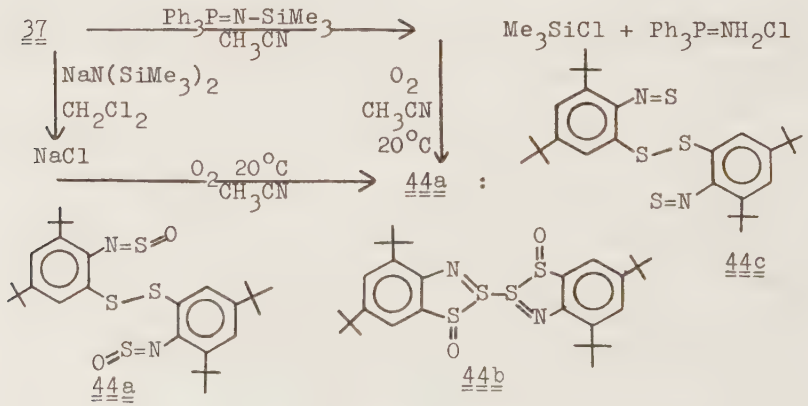
37 + $AgCF_3SO_3$ $\xrightarrow[Ether]{20°C}$ X^+ $CF_3SO_3^-$ 37f

Mit Ausnahme der gelben 37 und 37f sind die anderen Benzodithiazoliumsalze orangerote Substanzen. Beim Erwärmen färben sich 37, 37b-f dunkel und liegen am Schmelzpunkt bereits als schwarze Massen vor. Sie sind alle feuchtigkeitsempfindlich, 37, 37d und 37f lassen sich aber kurze Zeit an Luft handhaben. Ihre CH_2Cl_2-Lösungen sind orangerot gefärbt, und die Salze lassen sich durch Ether, Toluol oder n-Hexan ausfällen. Die Stabilität ist vom Anion abhängig und sinkt in der Reihe $Cl^- > SbCl_6^- > CF_3SO_3^- > BBr_4^- > Br_3^-$. Die gelben Farben von 37 und 37f deuten auf kovalente Bindungsanteile. Zur Klärung der Bindungsverhältnisse wurde von 37d eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt[154].

5.2.3. Ringöffnungsreaktionen von 4,6-Di-t.-butylbenzo-1,2,3-dithiazolium-chlorid

Das Reaktionsverhalten von 37 gegen Reagentien, die das Chloridion abstrahieren, ohne ein neues Anion zu liefern, untersuchten wir durch Umsetzen mit dem Iminophosphoran 23, Natrium-hexamethyldisilazan, lithiiertem 2,4,6-Tri-t.-butylanilin 32b und N,N'-Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid.

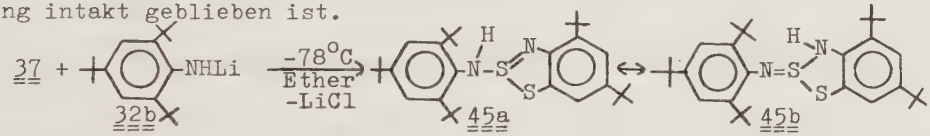
23 und 37 reagieren in siedendem Acetonitril unter Bildung von Me_3SiCl und $Ph_3P{=}NH_2^+Cl^-$[155], das bei Raumtemperatur als farbloser, kristalliner Feststoff ausfällt. Das Filtrat ergibt nach Abziehen des Lösungsmittels ein dunkelrotes Öl, aus dem zunächst keine weiteren Produkte isoliert werden können. Ähnliches gilt für die Reaktion mit Natrium-hexamethyldisilazan in CH_2Cl_2 bei 20°C . Nach Dekantieren von NaCl und Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibt ein rotes Öl. Werden diese roten Öle in Gegenwart von Luftsauerstoff in CH_3CN gerührt, so fallen aus beiden Lösungen, die sich grünlich verfärben, gelbe, identische Niederschläge aus. Analytische und spektroskopische Untersuchungen des luftunempfindlichen, in organischen Solventien gut löslichen Produktes 44 erlauben keine eindeutige Zuordnung zu den möglichen Isomeren 44a und 44b. Daher wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Sie bestätigt Strukturvorschlag 44a[156].



Dieses Produkt und die dunkelrote Farbe der Lösungen lassen die Vermutung zu, daß eine Thionitrosoverbindung 44c vorliegt,

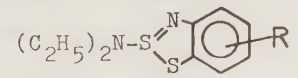
welche durch Öffnung des Dithiazoliumringes entsteht. Thionitrosamine werden als instabile Zwischenstufen bei der Synthese von Schwefeldiimiden[153], Sulfinylaminen[149], oder Thiosulfinylaminen[145] diskutiert. Während die Komplexierung des ebenfalls nur in Lösung stabilen Dimethylthionitrosamins gelingt[157], kann 44c neben der Reaktion mit O_2 zu 44a nicht durch weitere Abfangreaktionen mit S_8 oder $Pt(PPh_3)_2(C_2H_4)$ bestätigt werden.

37 reagiert mit 32b in Ether unter LiCl-Bildung zu einem gelben Produkt 45, dessen IR-Spektrum aber Ähnlichkeiten mit dem vom Edukt 37 eigt. Daraus folgt, daß der Benzodithiazolring intakt geblieben ist.



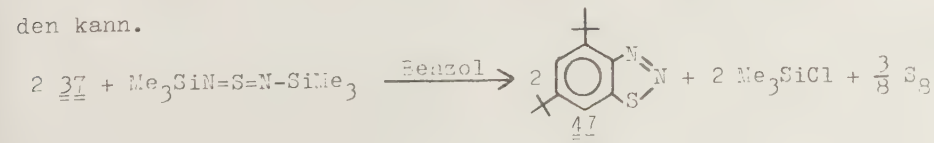
Die Herz-Verbindungen reagieren mit Wasser unter HCl-Abspaltung zu Benzodithiazolin-2-onen, die in Gegenwart von Base den Ring öffnen und o-Mercaptoaniline ergeben[148]. 45b wäre ein azaanloges Molekül solcher S-Oxide, wie das Thermolyseprodukt 41 (s. 5.2.1.).

45 ist dem gelben Produkt 46 der Umsetzung von Benzodithiazoliumchloriden, die elektronenziehende Substituenten am Aromaten haben, und Diethylamin[158] vergleichbar. 46 wie 45 sind luftunempfindliche, in unpolaren Solventien gut lösliche, gelbe Feststoffe.



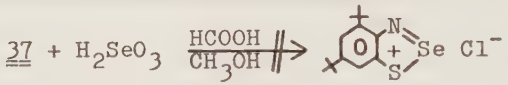
46

37 reagiert mit N,N'-disilyliertem Schwefeldiimid bei Raumtemperatur nicht. Erst in der Siedehitze in Benzol und einem großen Überschuß an Schwefeldiimid setzt die Reaktion unter Me_3SiCl-Abspaltung ein. Beim Aufarbeiten mit Methanol kann 4,6-Di-t.-butylbenzo-1,2,3-thiadiazol 47, eine farblose, luftunempfindliche Substanz kristallisiert werden. Als Rückstand bleibt ein äußerst übel riechendes Öl, aus dem keine weiteren Produkte isoliert werden. Benzo-1,2,3-thiadiazole sind eine gut untersuchte Substanzgruppe. Immerhin zeigt die Reaktion, daß ein Schwefelatom gegen ein Heteroatom ausgetauscht werden kann.



47

Substitutionen eines Schwefelatoms gegen ein Selenatom in Benzodithiazoliumsalzen sind beschrieben[159]. Aber uns gelingt die Darstellung von 4,6-Di-t.-butylbenzo-1,2,3-thiaselenazol aus 37 und H_2SeO_3 in einer MeOH/HCOOH-Mischung nicht. Wahrscheinlich liegt dieses an den t.-Butylgruppen, die einen schwachen +I-Effekt haben, da bevorzugt Benzodithiazoliumchloride mit elektronenziehenden Substituenten reagieren[151].



5.2.4. Röntgenstrukturanalysen von 37d und 44a

Tabelle 21 enthält die Kristalldaten, die Anzahl der Reflexe und die R-Faktoren der Kristalle 37d, 38a und 44a . Die Atomkoordinaten von 37d und 44a sind in Tabelle 22 aufgeführt. Tabelle 23 bzw. 24 enthält die Bindungswinkel bzw. -abstände von 37d bzw. 44a.

Die Röntgenstrukturanalyse von 37d ergibt das erwartete bicyclische Ringsystem. Abbildung 10 zeigt das Kation in perspektivischer Ansicht. Die Struktur ist aus isolierten $(C_{14}H_{20}NS_2)^+$-Kationen und $SbCl_6^-$-Anionen aufgebaut. Der mittlere Sb-Cl-Abstand beträgt 235.0 pm,und die Cl-Sb-Cl-Winkel variieren zwischen 88.6 und 91.8° . Diese Werte stimmen gut mit denen anderer Hexachloroantimonat-Komplexe überein[160]. Das Benzodithiazol-Gerüst ist im Rahmen der experimentellen Genauigkeit planar. Die Abstände innerhalb dieser Gruppe sind kürzer als Einfachbindungen, deuten also auf Konjugation im Ring hin.

Die Röntgenstrukturanalyse von 44a bestätigt die Disulfidstruktur mit normaler Symmetrie (S(1)-S(1) 204.6 pm , C(1)-S(1)-S(1)-C(1) -68.2(4)°)[161]. Auch die Thionyliminoliganden zeigen keine strukturellen Unterschiede zu dem in 34[162]. Abbildung 11 zeigt Molekülstruktur 44a.

Tabelle 21 : Kristalldaten von 37d[154], 38a[96] und 44a[156]

Verbindung	37d	38a	44a	
Formel	$C_{14}H_{20}Cl_6NS_2Sb$	$C_{14}H_{20}ClNOSe$	$C_{28}H_{40}N_2O_2S_4$	
Raumgruppe	$P2_1/c$	C2/c	$P\bar{1}$	
a	1243.9(2)	1505.85(15)	1043.6(4)	pm
b	1525.6(2)	1377.67(19)	1088.8(7)	"
c	1255.7(2)	1552.16(16)	1451.5(7)	"
α	90	90	76.69(5)	(°)
β	102.86	100.629(9)	80.67(3)	(°)
γ	90	90	77.91(4)	(°)
V	1558.1	3164.8	1558.1	$x10^6 pm^3$
Z	4	8	2	
$D_{berechnet}$	1.718	1.40	1.204	g/cm^3
Reflexe(g)	2531	2181	2162	
Reflexe(u)	2152	2058	2162	
Reflexe(a)	"	1616 $F>4\delta(F)$	2162 $F>5\delta(F)$	
R	0.046	0.041	0.078	
R_w	0.038	0.040	0.08	

Tabelle 22 : Atomkoordinaten

	37d		
	x	y	z
Sb	0.20704(4)	0.40814(3)	0.19089(4)
Cl(1)	0.2374(2)	0.3062(1)	0.0595(2)
Cl(2)	0.1638(2)	0.5086(1)	0.3188(2)
Cl(3)	0.1638(3)	0.5150(2)	0.0553(2)
Cl(4)	0.2496(2)	0.3032(2)	0.3299(2)
Cl(5)	0.0217(2)	0.3598(2)	0.1540(2)
Cl(6)	0.3913(2)	0.4530(2)	0.2285(2)
S(1)	0.0507(2)	0.7805(1)	0.6173(2)
S(2)	-0.0068(2)	0.6709(1)	0.5332(2)
N	0.0784(5)	0.6023(4)	0.5959(4)
C(1)	0.1566(5)	0.6316(4)	0.6803(5)
C(2)	0.1538(6)	0.7239(4)	0.7015(5)
C(3)	0.2284(6)	0.7616(4)	0.7848(6)
C(4)	0.3077(5)	0.7109(4)	0.8493(5)
C(5)	0.3089(5)	0.6207(4)	0.8275(5)
C(6)	0.2378(5)	0.5772(4)	0.7474(5)
C(7)	0.3936(6)	0.7514(5)	0.9424(6)
C(8)	0.4702(9)	0.8059(9)	0.8942(10)
C(9)	0.3418(10)	0.8104(8)	1.0095(8)
C(10)	0.4629(10)	0.6866(6)	1.0141(9)
C(11)	0.2441(6)	0.4785(4)	0.7252(5)
C(12)	0.2679(7)	0.4635(5)	0.6127(6)
C(13)	0.1359(6)	0.4344(4)	0.7368(6)
C(14)	0.3368(6)	0.4380(5)	0.8115(7)

Tabelle 22 : Fortsetzung
44a ($x10^{-4}$)

	x	y	z
S(1)	7722(2)	610(2)	394(2)
S(2)	10078(2)	2029(3)	316(2)
N	9138(6)	2207(7)	1199(5)
O	9601(7)	2280(7)	-592(5)
C(1)	6956(7)	1926(7)	948(5)
C(2)	5591(7)	2284(7)	1068(5)
C(3)	4987(7)	3242(7)	1523(5)
C(4)	5771(7)	3872(7)	1885(5)
C(5)	7150(7)	3548(7)	1817(5)
C(6)	7732(7)	2571(8)	1304(6)
C(7)	7963(7)	4259(7)	2234(6)
C(8)	8835(8)	5016(8)	1457(6)
C(9)	8824(8)	3319(9)	2940(6)
C(10)	7054(8)	5233(9)	2803(7)
C(11)	3463(7)	3685(8)	1615(6)
C(12)	3122(11)	4552(19)	731(10)
C(13)	2956(10)	4303(19)	2395(11)
C(14)	2829(11)	2548(13)	1741(19)
S(1')	6488(2)	-695(2)	876(2)
S(2')	3795(2)	-1627(3)	1744(2)
N'	4282(6)	-1114(7)	2472(5)
O'	4670(7)	-2571(7)	1268(5)
C(1')	6663(7)	-1200(7)	2100(5)
C(2')	7906(7)	-1406(7)	2431(6)
C(3')	8051(7)	-1775(8)	3378(6)
C(4')	6930(7)	-1951(8)	4025(6)
C(5')	5664(7)	-1762(7)	3755(5)
C(6')	5545(7)	-1384(8)	2794(6)
C(7')	9420(7)	-1980(9)	3706(6)
C(8')	9378(11)	-2062(22)	4720(10)
C(9')	10257(12)	-3069(18)	3371(15)
C(10')	10010(15)	-821(18)	3255(14)
C(11')	4488(7)	-2019(9)	4516(6)
C(12')	3418(8)	-805(9)	4517(7)
C(13')	3927(9)	-3125(9)	4338(7)
C(14')	4911(9)	-2439(12)	5524(6)

Abbildung 10

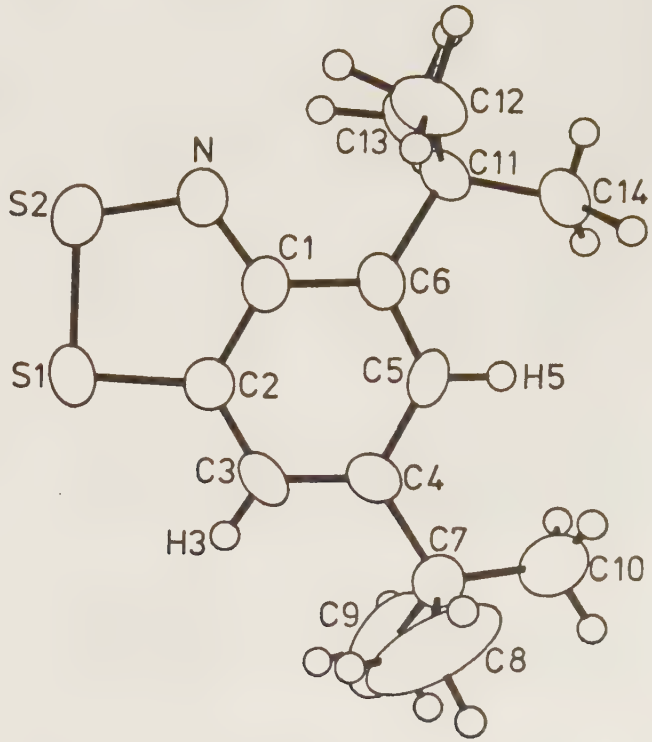


Abbildung 11

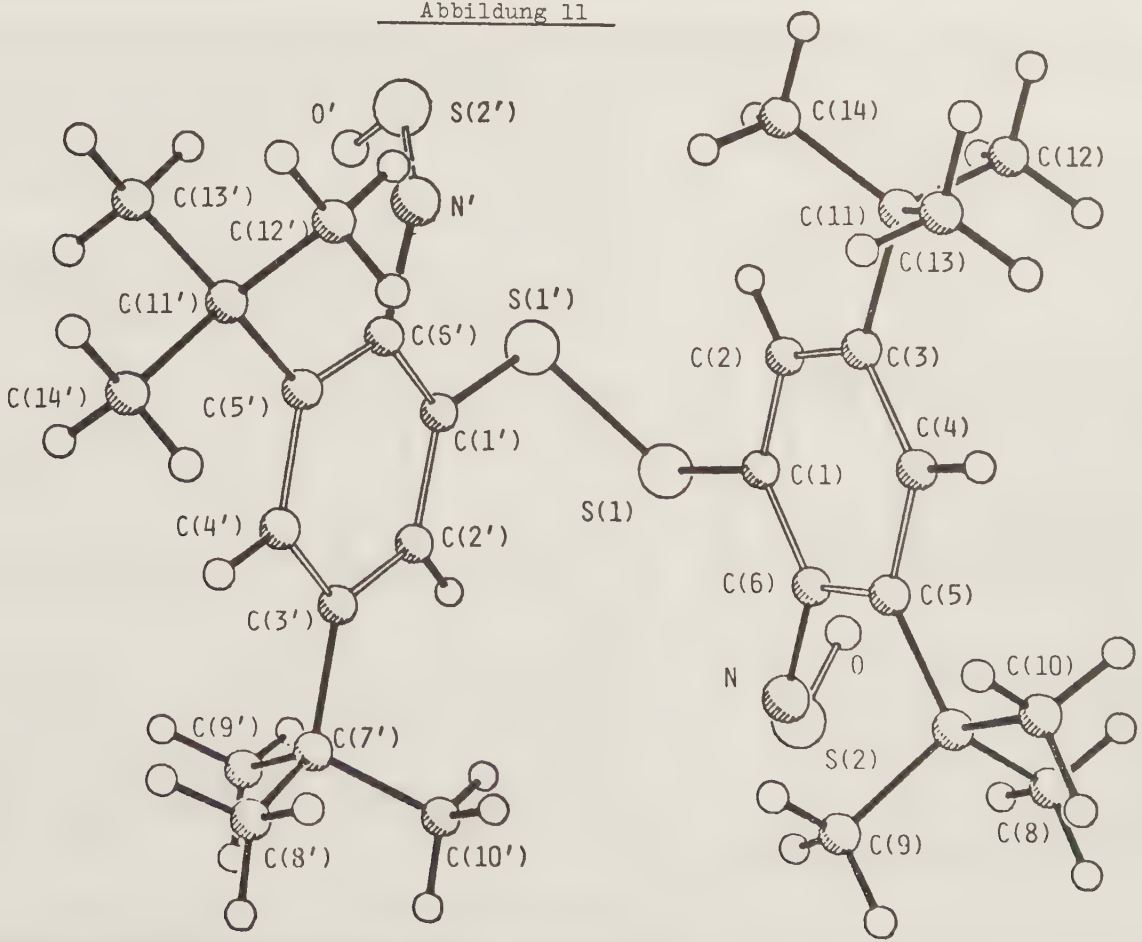


Tabelle 23 : Bindungswinkel und -abstände von 37d

Bindungswinkel (°)

Cl(1) - Sb - Cl(2)	176.17(8)	S(1) - C(2) - C(3)	123.5(5)
Cl(1) - Sb - Cl(3)	89.86(8)	C(1) - C(2) - C(3)	121.1(6)
Cl(1) - Sb - Cl(4)	91.46(8)	C(2) - C(3) - C(4)	119.6(6)
Cl(1) - Sb - Cl(5)	87.60(7)	C(3) - C(4) - C(5)	118.5(6)
Cl(1) - Sb - Cl(6)	91.83(8)	C(3) - C(4) - C(7)	120.9(6)
Cl(2) - Sb - Cl(3)	89.58(8)	C(5) - C(4) - C(7)	120.6(6)
Cl(2) - Sb - Cl(4)	89.10(8)	C(4) - C(5) - C(6)	126.2(6)
Cl(2) - Sb - Cl(5)	88.61(7)	C(5) - C(6) - C(1)	114.4(6)
Cl(2) - Sb - Cl(6)	91.96(8)	C(5) - C(6) - C(11)	124.3(6)
Cl(3) - Sb - Cl(4)	178.68(8)	C(1) - C(6) - C(11)	121.3(6)
Cl(3) - Sb - Cl(5)	91.06(9)	C(4) - C(7) - C(8)	108.4(7)
Cl(3) - Sb - Cl(6)	89.96(10)	C(4) - C(7) - C(9)	111.3(7)
Cl(4) - Sb - Cl(5)	88.97(8)	C(4) - C(7) - C(10)	114.2(6)
Cl(4) - Sb - Cl(6)	90.02(10)	C(8) - C(7) - C(9)	107.0(9)
Cl(5) - Sb - Cl(6)	178.83(9)	C(8) - C(7) - C(10)	106.3(9)
C(2) - S(1) - S(2)	92.0(3)	C(9) - C(7) - C(10)	109.3(8)
S(1) - S(2) - N	99.7(2)	C(6) - C(11) - C(12)	110.1(5)
S(2) - N - C(1)	117.5(5)	C(6) - C(11) - C(13)	109.3(5)
N - C(1) - C(2)	115.4(6)	C(6) - C(11) - C(14)	109.2(5)
N - C(1) - C(6)	124.4(6)	C(12) - C(11) - C(13)	112.1(6)
C(2) - C(1) - C(6)	120.2(6)	C(12) - C(11) - C(14)	109.0(6)
S(1) - C(2) - C(1)	115.4(5)	C(13) - C(11) - C(14)	107.0(5)

Bindungsabstände ($x10^2$ pm)

Sb - Cl(1)	2.358(2)	C(4) - C(5)	1.404(8)
Sb - Cl(2)	2.367(2)	C(5) - C(6)	1.355(8)
Sb - Cl(3)	2.332(2)	C(1) - C(6)	1.428(8)
Sb - Cl(4)	2.340(2)	C(4) - C(7)	1.528(8)
Sb - Cl(5)	2.366(2)	C(7) - C(8)	1.491(12)
Sb - Cl(6)	2.337(2)	C(7) - C(9)	1.475(10)
S(1) - S(2)	2.022(3)	C(7) - C(10)	1.478(10)
S(1) - C(2)	1.704(6)	C(6) - C(11)	1.537(8)
S(2) - N	1.571(5)	C(11) - C(12)	1.523(9)
N - C(1)	1.346(7)	C(11) - C(13)	1.541(9)
C(1) - C(2)	1.435(8)	C(11) - C(14)	1.526(9)
C(2) - C(3)	1.362(9)	C(3) - H(3)	0.86(6)
C(3) - C(4)	1.367(9)	C(5) - H(5)	0.91(6)

Tabelle 24 : Bindungswinkel und -abstände von 44a

Bindungswinkel (°)

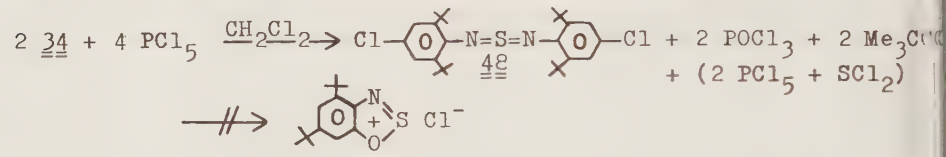
C(1)-S(1)-S(1')	104.0(3)	N-S(2)-O	120.6(4)
S(2)-N-C(6)	129.3(6)	S(1)-C(1)-C(2)	120.8(7)
S(1)-C(1)-C(6)	119.8(5)	C(2)-C(1)-C(6)	119.4(7)
C(1)-C(2)-C(3)	121.8(8)	C(2)-C(3)-C(4)	118.3(6)
C(2)-C(3)-C(11)	121.7(8)	C(4)-C(3)-C(11)	119.9(7)
C(3)-C(4)-C(5)	123.6(7)	C(4)-C(5)-C(6)	115.6(8)
C(4)-C(5)-C(7)	121.5(7)	C(6)-C(5)-C(7)	122.8(6)
N-C(6)-C(1)	120.3(7)	N-C(6)-C(5)	118.4(8)
C(1)-C(6)-C(5)	121.2(6)	C(5)-C(7)-C(8)	111.9(7)
C(5)-C(7)-C(9)	110.6(7)	C(8)-C(7)-C(9)	109.4(6)
C(5)-C(7)-C(10)	111.3(6)	C(8)-C(7)-C(10)	107.2(7)
C(9)-C(7)-C(10)	106.3(7)	C(3)-C(11)-C(12)	108.3(7)
C(3)-C(11)-C(13)	113.6(8)	C(12)-C(11)-C(13)	109.5(11)
C(3)-C(11)-C(14)	108.9(7)	C(12)-C(11)-C(14)	108.2(13)
C(13)-C(11)-C(14)	108.3(12)	S(1)-S(1')-C(1')	103.8(3)
N'-S(2')-O'	119.9(4)	S(2')-N'-C(6')	130.2(6)
S(1')-C(1')-C(2')	121.3(5)	S(1')-C(1')-C(6')	121.0(6)
C(2')-C(1')-C(6')	117.7(7)	C(1')-C(2')-C(3')	121.8(7)
C(2')-C(3')-C(4')	118.2(7)	C(2')-C(3')-C(7')	120.0(7)
C(4')-C(3')-C(7')	121.8(7)	C(3')-C(4')-C(5')	123.5(7)
C(4')-C(5')-C(6')	117.1(6)	C(4')-C(5')-C(11')	120.0(7)
C(6')-C(5')-C(11')	122.9(7)	N'-C(6')-C(1')	118.1(7)
N'-C(6')-C(5')	120.2(6)	C(1')-C(6')-C(5')	121.6(7)
C(3')-C(7')-C(8')	113.5(7)	C(3')-C(7')-C(9')	109.3(11)
C(8')-C(7')-C(9')	113.4(12)	C(3')-C(7')-C(10')	107.9(9)
C(8')-C(7')-C(10')	104.3(14)	C(9')-C(7')-C(10')	108.0(11)
C(5')-C(11')-C(12')	111.4(7)	C(5')-C(11')-C(13')	109.1(7)
C(12')-C(11')-C(13')	111.1(7)	C(5')-C(11')-C(14')	111.6(7)
C(12')-C(11')-C(14')	106.8(8)	C(13')-C(11')-C(14')	106.7(8)

Bindungsabstände (pm)

S(1)-C(1)	178.4(8)	S(1)-S(1')	204.6(3)
S(2)-N	150.6(7)	S(2)-O	143.2(8)
N-C(6)	143.0(9)	C(1)-C(2)	139.0(10)
C(1)-C(6)	139.9(13)	C(2)-C(3)	135.2(11)
C(3)-C(4)	139.9(13)	C(3)-C(11)	155.4(10)
C(4)-C(5)	140.0(10)	C(5)-C(6)	141.5(11)
C(5)-C(7)	153.1(13)	C(7)-C(8)	152.7(11)
C(7)-C(9)	152.9(11)	C(7)-C(10)	156.0(12)
C(11)-C(12)	145.4(16)	C(11)-C(13)	142.2(20)
C(11)-C(14)	148.5(18)	S(1')-C(1')	176.3(8)
S(2')-N'	150.1(9)	S(2')-O'	144.8(8)
N'-C(6')	141.9(10)	C(1')-C(2')	141.2(11)
C(1')-C(6')	142.9(10)	C(2')-C(3')	136.4(11)
C(3')-C(4')	139.3(10)	C(3')-C(7')	153.5(11)
C(4')-C(5')	139.9(11)	C(5')-C(6')	137.9(11)
C(5')-C(11')	153.9(10)	C(7')-C(8')	144.8(18)
C(7')-C(9')	144.8(20)	C(7')-C(10')	148.8(21)
C(11')-C(12')	154.1(12)	C(11')-C(13')	153.2(15)
C(11')-C(14')	153.7(12)		

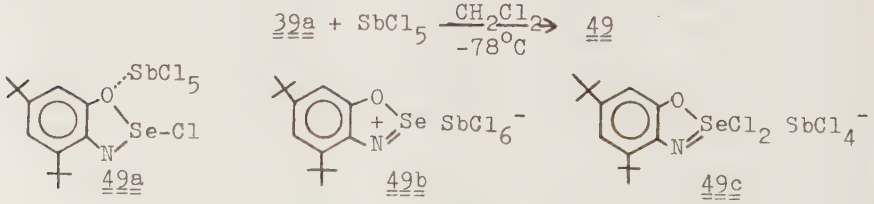
5.3. Cyclisierungsversuche zu Benzooxathia(selena)zoliumsalzen

Durch Reaktionen der Thiosulfinylaniline 35 und 36 mit PCl_5 konnten wir zeigen, daß Benzodithiazoliumchloride nur entstehen, wenn im Edukt der Benzodithiazolring bereits vorgegeben ist. Dies ist der Fall für 35, während 36 zum Schwefeldiimid 42 reagiert. Gleiches wird für Sulfinylaniline erwartet. Tatsächlich reagiert 34 mit zwei Equivalenten PCl_5 unter t.-Butylchloridabspaltung nicht zu einem Benzooxathiazoliumchlorid, sondern zu N,N'-Bis(2,6-di-t.-butyl-4-chloro-phenyl)schwefeldiimid 48 .



Die Diimide 42 und 48 werden aus den roten öligen Rohprodukten durch Aufnehmen mit MeOH ausgefällt. Ob 42 und 48 bereits im Rohprodukt vorliegen, oder ob sie durch Zersetzung der zunächst erwarteten S,S-Dichloroverbindungen (Ar-N=S=X + PCl_5 — Ar-N=SCl_2 + $XPCl_3$)[163] durch Methanol entstehen, wird im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht.

Während Benzo-1,2λ^4,3-oxathiazol(ium)-Verbindungen kürzlich beschrieben wurden[164], konnten Benzo-1,2λ^2,3-oxathiazoliumsalze ebenso wie Benzo-1,2,3-oxaselenazoliumsalze bislang nicht dargestellt werden. Von den Isomeren 38 ist 38a das thermodynamisch stabilere (s. Kap. 5.1.).Wir setzten 38a mit $SbCl_5$ um; es entstehen rote Kristalle 49,die sich jedoch auch nach mehrmaligem Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 oder SO_2 als für eine Röntgenstrukturanalyse ungeeignet erwiesen.



Die spektroskopischen Daten der in unpolaren, organischen Soventien unlöslichen, luftempfindlichen Substanz lassen ein Addukt 49a vermuten. Die Diskussion erfolgt für die Isomeren 49a-c.

5.4. Diskussion der Spektren von 34,37,37b-f,38a,40,42-45,47-49

Die Diskussionen erfolgen in drei Teilen und behandeln

A) Benzodithiazole (43, 45), Benzodithiazoliumsalze (37, 37b-f) und das Benzothiadiazol (47),

B) Sulfinylaniline (34, 44a) und Schwefeldiimide (42, 48),

C) Se-N-Verbindungen (38a, 40 und 49).

Keine eingehende Diskussion erfolgt für die bekannten 34[132], 40[141] und 42[151].

5.4.1. Massenspektren

A) Zur Messung der Benzodithiazoliumsalze 37, 37b-f werden hohe Quellentemperaturen (200-250°C) benötigt. Allen Spektren ist das Auftreten des Benzodithiazolium-Kations (X) mit 100% rel. Intensität bei 266 m/e gemeinsam. Der charakteristische Abbau erfolgt durch Fragmentierung der t.-Butylgruppe und nicht durch Zersetzung des Benzodithiazol-Ringes. Stellvertretend wird nur das Spektrum von 37e angegeben (Tab. 25). Unterschiede ergeben sich lediglich durch Fragmente der Anionen.

Das Spektrum des Benzodithiazols 43 (s. Tab. 25) zeigt ebenfalls bei 266 m/e das Kation, dessen charakteristischen Abbau und ($SbCl_{1-3}$)-Fragmente. Offensichtlich zersetzt sich das Dimere in der Gasphase und bildet das Salz 37a mit $SbCl_4^-$ als Anion.

Dagegen kann für 45 bei 526 m/e das Molekülion gefunden werden. Der höhere Peak bei 556 und weitere nicht zuzuordnende Peaks zwischen 270 und 460 m/e indizieren aber auch eine teilweise Zersetzung (T = 160°C). Der Abbau des Moleküls erfolgt unter Abspaltung einer t.-Butylgruppe oder Spaltung der exocyclischen S-N-Bindung. Das Kation wird mit 80% und Anilin mit 46% rel. Intensität gefunden (s. Tab. 25).

Das Benzothiadiazol 47 wird eindeutig durch sein Massenspektrum bewiesen (s. Tab. 26). Das Molekülion wird bei 248 m/e mit 25% rel. Intensität gefunden. Der Abbau erfolgt zunächst unter Fragmentierung der t.-Butylgruppen und ähnelt damit dem der Benzodithiazoliumverbindungen.

B) Das Molekülion der Bisthionylimino-Verbindung 44a zeigt [illegible] bei 508 m/e mit 5% rel. Intensität. Die Fragmen-

Tabelle 25 : MS-Spektren 37e, 43, 45

37e, 250°C, EI, >50m/e

m/e	Zuordnung	rel.Int.
266	X	100%
251	X -Me	81
236	X -2Me	32
209	X -CMe_3	5
132	AsF_3	43
113	AsF_2	15
91		5
64	S_2	8
57	CMe_3	20

und weitere < 5% Int.

43, 200°C, EI, >100m/e

m/e	Zuordnung	rel.Int.
266	X	100%
251	X -Me	92
236	X -2Me	46
226	$SbCl_3$	18
209	X -CMe_3	6
202	X -2S	8
191	$SbCl_2$	40
156	SbCl	8
131	C_6H_2-CMe_3	17
121	Sb	8

45, 160°C, EI, >100m/e

m/e	Zuordnung	rel.Int.
556		50%
526	M	60
469	M -CMe_3	69
424		53
403		43
388		26
361		13
347		46
283		30
266	X	80
261	$(Me_3C)_3C_6H_2NH_2$	46
251	X -Me	33
246	$(Me_3C)_3C_6H_3$	100
236	X -2Me	23

außerdem: 202(20%), 177 (15%), 137(27%), 120(37%)

Tabelle 26

44a , EI , >50m/e

m/e	Zuordnung	rel.Int.	m/e	Zuordnung	rel.Int.
564	M	57%	202	M/2 -S_2O	7%
516	M -SO	2	176		20
282	M/2	90	168	M/2 -2CMe_3	6
277	M/2 -Me	100	161		10
251	M/2 -Me,O	28	144		12
232	$(Me_3C)_2C_6H_3SH$	35	130		6
218	M/2 -2S		57	CMe_3	46
			und weitere < 2% Int.		

38a , EI , >120m/e

m/e	Zuordnung	rel.Int.
333	M	10%
298	M -Cl	100
218	M -SeCl	35%
202	M -NSeCl	26
198		24
176		27
161	M -CMe_3,SeCl	23
148		28
134		35
124		24
57	CMe_3	100

40 , EI , >100m/e

m/e	Zuordnung	rel.Int.
212	M	100%
197	M -Me	6
186	M -2Me	22
170		6
132	M -Se	48
104	M -SeN_2	53

Anmerkung:
MS(EI) von 49 ist fast identisch mit dem von 38a

47 , EI , >50m/e

m/e	Zuordnung	rel.Int.
248	M	25%
233	M -Me	100
205	M -Me,N_2	23
191	M -CMe_3	14
177	M -CMe_3,N	14
163	M -CMe_3,N_2	8
149	M -	10
116		6
57	CMe_3	100
und weitere < 5% Int.		

tierung erfolgt am leichtesten an der Disulfidbrücke, sodaß $M/2^+$ mit 90% rel. Intensität gefunden wird (s. Tab. 26).

Das FI-Spektrum von 34 zeigt einen Molpeak bei 307 m/e. Gleiches gilt für 48, doch werden wegen der Chlorisotope drei Peaks (506 , 508 und 510 m/e) beobachtet. Das EI-Spektrum zeigt die bevorzugte Fragmentierung durch Cl-Abspaltung oder durch Spaltung der -NSN-Brücke.

C) Die Moleküle 38a und 39 werden durch Molpeaks in den EI-Spektren bestätigt. Der Abbau von 38a erfolgt bevorzugt durch Cl- , SeCl- und NSeCl-Abspaltung. Das FD-Massenspektrum von 49 zeigt zwei Peaks (Se-1-Isotopenmuster) bei 333 und 368 m/e mit 100 und 6% rel. Intensität. Dieses spricht gegen 49b und für 49a oder 49c. Das EI-Spektrum ist abgesehen von geringen Intensitätsschwankungen identisch mit dem des Eduktes 38a, woraus Struktur 49a (bei niedrigen Quellentemperaturen kommt es zur leichten Spaltung der Adduktbindung und das Massenspektrum ist das des leichter flüchtigen Liganden 38a) als wahrscheinlich angenommen werden kann. Die Spektren von 38a und 40 sind in Tabelle 26 angegeben.

5.4.2. Kernresonanzspektren

A) In den ^{1}H-NMR-Spektren von 37, 37b-f werden für die zwei t.-Butylgruppen Signale bei 1.5 und 1.7 ppm beobachtet. Es liegen keine signifikanten Unterschiede vor. Die zwei Signale der Phenylprotonen in 5,7-Stellung erscheinen als Multiplett um 8.1 und 8.7 ppm. Eine Ausnahme bildet 37, bei dem die Phenyl-H-Signale um 0.7 ppm hochfeldverschoben sind. Wahrscheinlich liegen in 37 erhebliche kovalente S-Cl-Bindungsanteile vor, die die Elektronendichte in dem aromatischen Bicyclus relativ zu 37b-f verändern. In den Spektren von 37c und 37e ist die Auflösung gut genug, um die Multipletts der Phenylprotonen als Dubletts zu identifizieren. Die Kopplungskonstante beträgt 2 Hz und stimmt mit dem erwarteten Wert der 1,3-Kopplung zweier Phenylprotonen [60] überein.

Das für 43 gemessene Spektrum unterscheidet sich kaum von denen der Salze 37b-f , obwohl eine zu 37 analoge Verschiebung der Phenylprotonensignale wegen kovalenter Bindungen am Dithia-

zolring des Dimeren erwartet werden.

Vier Singuletts im Verhältnis 2:1:1:1 entsprechend fünf t.-Butylgruppen, von denen zwei äquivalent sind, im ^{1}H-NMR-Spektrum bestätigen 45 . Im Bereich der chemischen Verschiebungen der Phenylprotonen wird nur bei 7.33 ppm ein breites Multiplett entsprechend 3-4 Protonen gefunden. Dieses kann den Protonen am Anilinring und mindestens einem am Benzodithiazolring zugeordnet werden. Für das zweite wird ebenso wie für das Aminproton (N-H-Signale sind oft breit und sind dann im Untergrundrauschen nicht zu finden[60]) kein weiteres Signal gefunden.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum von 47 zeigt zwei Singuletts entsprechend zwei t.-Butylgruppen und zwei Dubletts bei 7.4 und 7.9 ppm entsprechend zwei Phenylprotonen in 1,3-Stellung.

B) Von den vier t.-Butylgruppen und vier Phenylprotonen in 44 sind wegen freier Rotation um die Disulfidbrücke je zwei äquivalent, sodaß im Spektrum zwei Singuletts und zwei Dubletts auftreten. Die Signale sind relativ zu den Benzodithiazoliumsalzen 37b-f hochfeldverschoben. Das Spektrum von 48 beweist, daß die Chloratome in para-Position substituiert sind, da nur ein Singulett für die vier t.-Butylgruppen gefunden wird.

C) In den ^{1}H-NMR-Spektren von 38a und 49 werden zwei Singuletts um 1.5 und 1.6 und zwei Dubletts um 7.2 und 7.5 ppm für die t.-Butylgruppen und Phenylprotonen in 1,3-Stellung beobachtet. Die Unterschiede sollten für ein Salz 49b oder 49c größer sein.

Die ^{77}Se-NMR-Spektren zeigen Signale bei +77.7 (38a) und +294 ppm (49). Diese Tieffeldverschiebung widerspricht 49c, da eine Erhöhung der Oxidationszahl am Selen eine Hochfeldverschiebung impliziert (H_2SeO_3 -18 , H_2SeO_4 -470 , $SeOF_2$ -100.8 , SeO_2F_2 -531 [61a]). Die gefundene Entschirmung geht mit 49a oder 49b konform. Verglichen mit den bekannten chemischen Verschiebungen der ^{77}Se-Kerne ist die für 49 gefundene extrem tieffeldverschoben. Das Signal bei tiefstem Feld ist für $(Me_3C)_2C{=}Se$ bei +638 ppm gemessen worden[63a].

Da Struktur 38a gesichert ist, kann durch Vergleich der chemischen Verschiebungen der ^{77}Se-NMR-Spektren der Substanzen 38a und 40 (+ 157 ppm) die chinoide Struktur 40a favorisiert werden; für 40b sollte ein Signal bei höherem Feld auftreten.

Deswegen erwarten wir in cyclischen Benzo-2,1,3-selenadiazolen keine Selendiimidstruktur. Kopplungen mit ^{13}C-Kernen des Phenylringes werden wegen zu geringer Intensität nicht beobachtet.

5.4.3. Infrarotspektren

A) Die IR-Spektren von 37, 37b-f, 43 und 45 sind aufgrund gemeinsamen Benzodithiazol(ium)struktur sehr ähnlich. Sie sind aber sehr komplex, sodaß eine Zuordnung der Frequenzen nicht erfolgt (s. Tab.27). Unterschiede ergeben sich durch die charakteristischen Schwingungen der Anionen. So werden folgenden Absorptionen gefunden : ν(B-Br) [92] bei 579 cm^{-1} in 37b , ν(Sb-Cl) [92] bei 337 cm^{-1} in 37d , $\nu_{as,s}$(As-F) [92] bei 700 und 390 cm^{-1} in 37e , ν(C-F)[123] und die Schwingungen der SO_3-Gruppe [92] im Bereich von 1038 - 1289 cm^{-1} in 37e . Im Dimeren 43 kann die starke Bande bei 350 cm^{-1} der ν(Sb-Cl) [92] (Sb mit oktaedrischer Umgebung) zugeordnet werden. Für 45 wird keine N-H-Absorption gefunden. Dieses deutet auf eine intramolekulare Chelat-H-Brückenbindung des H-Atoms zwischen den beiden N-Atomen, da in einem solchen Fall die ν(N-H) nach kleineren Wellenzahlen verschoben [60] und durch die starken $\nu_{as,s}$C-H) bzw. ν(C=C-H) verdeckt wird. Diese werden für 37b-f, 38a, 40 43, 44a, 45, 47 und 49 nicht gesondert aufgeführt. Sie liegen im Bereich 2860 - 3040 cm^{-1} [60].

Obwohl durch ^1H-NMR-spektroskopische Befunde erhebliche kovalente S-Cl-Bindungsanteile in 37 vermutet werden, können im Bereich der S-Cl-Schwingung bei 500 cm^{-1} im Vergleich zu den übrigen Benzodithiazoliumsalzen keine zusätzlichen Banden gefunden werden.

B) Die IR-Spektren der Sulfinylaniline und Schwefeldiimide sind ebenfalls sehr bandenreich. In den Sulfinylanilinen werden die ν_{as}(NSO) und ν_s(NSO)[165] den Absorptionen bei 1298 und 1182 cm^{-1} (34) bzw. 1289 und 1184 cm^{-1} (44a) zugeordnet. Die ν_{as}(NSN) und ν_s(NSN)[166] des Schwefeldiimids 48 werden bei 1257 und 1122 cm^{-1} gefunden. Das IR-Spektrum von 44a wird in Tabelle 27 aufgeführt.

Tabelle 27: IR-Spektren 37, 37b-f, 43, 45, 44a

37		37b		37c		37d		37e		37f		43		45		44a	
1590	st	1581	m,b	1584	st	1583	st	1591	st	1589	m,b	1589	st,b	1595	st,b	1589	m
1565	s	1570	s	1569	s	1571	m	1570	sch	1550	ss					1535	ss
1510	s	1500	ss	1500	ss	1499	s	1500	s	1502	ss						
1460	m	1460	st,N	1460	sst,N	1460	sst,N	1460	sst,N	1460	sst,N	1502	s				
1400	st	1410	m	1409	st	1410	m	1409	m	1402	m	1480	s,b	1478	s	1480	m
		1380	m,N	1380	st,N	1380	st,N	1380	st,N	1380	st,N	1405	m	1462	s	1420	m
1365	st	1362	m	1368	st	1369	st	1368	m	1368	m			1412	m	1400	m
1332	st	1330	m	1338	st	1330	m	1330	m	1330	m	1368	m	1393	m	1395	s
1321	m							1318	s	1318	s	1341	s	1362	m	1365	m
1280	m	1280	ss	1280	s	1280	ss	1289	sst	1289	sst					1289	st
1253	s	1252	ss	1260	s	1260	s	1237	sst	1237	sst	1285	s	1265	m,b	1263	m
1228	ss	1220	ss			1223	ss	1220	st	1220	st	1259	s	1245	st,b	1258	m
1200	s			1200	s	1200	ss					1225	s			1229	s
						1170	ss	1160	st	1160	st	1200	s	1200	s	1201	s
1130	st	1128	s	1131	s	1131	m	1150	st	1150	st					1184	st
1099	m			1100	s	1095	ss	1121	m	1121	m	1130	m	1124	m	1140	m
1038	s							1038	sst	1038	sst	1100	s	1105	ss	1116	ss
1028	s	1020	ss	1025	s	1028	s,b	1000	s	1000	ss	1065	m	1052	s	1030	s
944	m	955	ss	950	s	952	s	944	ss	940	ss	1025	s,b	1023	ss	930	s
925	s	932	ss	930	s	931	ss	930	ss	930	ss	951	m	975	ss	904	s
899	st	899	ss			910	ss	911	ss	911	ss			926	ss	895	ss
881	m	877	m	879	st	883	s	898	m	898	m	883	m	882	s	883	m
		830	m,b											875	s	878	m
820	st	810	st	811	m	812	m	818	m	818	m	812	st	849	ss	850	s
782	s	780	ss	780	s	780	s	780	s	780	s	782	m	809	ss	791	s
770	st	763	s	778	m	769	s	770	s	770	s	769	m	788	ss	760	m
742	m	740	s	740	s	740	m	740	s	740	s	740	m	771	s	722	s
725	s	721	s			721	m	720	s	720	s	721	m	756	ss	692	ss
676	s	640	s	661	s	663	ss	640	sst	640	sst	661	s	719	s	650	s
555	ss	611	st	551	ss									643	s	630	ss
510	s	579	sst,b	538	ss	540	ss	575	ss	575	ss	539	s			560	m
530	s	520	ss	520	ss	515	ss	520	ss	520	ss	521	s			500	ss
475	ss	500	ss			490	ss	515	s	515	s	488	ss			480	ss
	cm^{-1}					337	sst	460	ss	460	ss	350	st				
												331	m				

Tabelle 28 : IR-Spektren 38a, 40, 49

38		49		40	
1600	st,b	1598	st		
		1579	m	1603	ss
1531	ss	1548	s	1502	m
1503	m	1510	s	1490	m
1485	m	1460	sst,N	1460	sst,N
		1420	s	1445	sst
1410	m	1400	ss		
1380	st	1380	m,N	1380	st,N
1369	st	1370	st	1360	st
1341	m	1341	m		
1305	s	1289	s	1299	m
		1272	st	1289	m
1245	m	1229	m	1265	s
1211	s	1202	m,b		
1090	st	1095	m	1185	ss,b
1030	st	1032	m	1024	s
992	m	990	m	1009	m
930	s	930	ss		
900	s	902	ss		
862	st	873	st	890	sst
849	s	859	s		
790	m	787	s		
750	s	760	st	761	m
729	st	741	sst	752	sst
		702	m	711	st
673	m	683	m		
631	s	678	m		
620	s	628	s		
580	ss	591	s	580	ss
570	ss	567	s		
522	ss	500	s	513	s
483	ss	460	s	498	m
450	ss	380	ss		
		339	sst		

C) Im Bereich der Se-N-Schwingungen um 580 cm^{-1} treten in den IR-Spektren von 38a, 40 und 49 nur sehr schwache Absorptionsbanden auf. Das von 49 zeigt eine starke Bande bei 339 cm^{-1} , die der ν(Sb-Cl) zugeordnet wird. Leider sind wegen zu starker Fluoreszenz keine Raman-Spektren der Substanzen 38a und 49 erhältlich.

Die ν(C=O) in 38a ist relativ zu der in 39[141] geringfügig nach kleineren Wellenzahlen verschoben (1600 cm^{-1}). Sie liegt damit wesentlich tiefer als bei ortho-Benzochinonen[60]. Diese Verschiebung erklärt sich durch eine starke Wechselwirkung des Sauerstoffs mit Selen, die durch die syn-Anordnung der Seleniminogruppe in der Röntgenstrukturanalyse bestätigt wird.

Nach Cyclisierung (38a ⟶ 49b) sollte die Absorptionsbande bei 1600 cm^{-1} verschwinden. Da aber gleichzeitig eine Bande der $\nu(C{=}C_{ar})$ um 1600 cm^{-1} erwartet wird, kann aus dem IR-Spektrum keine wesentliche Information über das Produkt 49 erhalten werden. Tatsächlich tritt eine starke Absorption bei 1598 cm^{-1} auf. Die Spektren sind in Tabelle 28 aufgeführt.

5.5. Experimenteller Teil 34, 37, 37b-f, 38a, 40 42-45 , 47-49

Darstellung von 2,4,6-Tri-t.-butylsulfinylanilin 34

2.9 g (11.1 mmol) 32 und 1.95 g (16.4 mmol) $SOCl_2$ werden in 50 ml Toluol 1 h gekocht. Es erfolgt HCl-Entwicklung. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit 30 ml MeOH in der Siedehitze aufgenommen. Bei -10°C kristallisiert das Produkt. Ausbeute : 2.8 g (9.1 mmol , 82%).

$C_{18}H_{29}NOS$ (307.50) 34 Fp.: 118°C

^{1}H-NMR(CH_2Cl_2) : 1.28 (s, 9H, Me-H) , 1.39 (s, 18H, Me-H) , 7.3 (s, 2H, Phenyl-H)

IR : 1600 m, 1560 ss, 1485 st, 1460 sst,N, 1420 m, 1395 m, 1380 m,N, 1365 st, 1298 sst, 1272 st, 1249 st, 1222 m, 1211 m, 1200 m, 1182 st, 1150 m, 1132 s, 1030 s, 925 s, 909 ss, 889 m, 880 sst, 785 ss, 770 st, 722 s, 663 ss, 648 s, 590 m, 549 ss, 485 cm^{-1} s

MS(FI) : m/e = 307 (M , 100%)

Darstellung von 4,6-Di-t.-butylbenzo-1,2,3-dithiazolium-chlorid 37

a) 3.1 g (11.8 mmol) 32 und 2.4 g (17.8 mmol) S_2Cl_2 werden in 50 ml Toluol 4 h gekocht. Während des Abkühlens fällt ein Gemisch von Hydrochlorid 32a und Produkt 37 aus, das durch dreimaliges Auflösen in 40 ml CH_2Cl_2 , Filtrieren, Einengen auf 10 ml und Ausfällen mit Toluol getrennt wird. Ausbeute : 2.1 g (6.9 mmol , 59%).
b) Zu 1.3 g (6.7 mmol) PCl_5 in 20 ml CH_2Cl_2 werden bei 0°C langsam 2.0 g (6.7 mmol) 35 in 20 ml CH_2Cl_2 getropft. Nach 12 h Rühren bei 20°C wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand mit wenig CH_2Cl_2 aufgenommen, von 32a filtriert und mit Benzol ausgefällt. Das Rohprodukt wird analog zu a) dreimal umgefällt. Ausbeute : 1.3 g (4.3 mmol , 64%).

$C_{14}H_{20}ClNS_2$ (301.90) 37 Fp.: 241°C (Zers.)
Gef.: C 56.1 H 7.0 Cl 12.4 S 20.9
Ber.: C 55.69 H 6.67 Cl 11.74 S 21.24
^{1}H-NMR(CH_2Cl_2) : 1.53 (s, 9H, Me-H), 1.68(s, 9H, Me-H),
7.38 (m, 1H, Phenyl-H), 8.01 (m, 1H, Phenyl-H)
IR : s. Tab. 27

Darstellung von 4,6-Di-t.-butylbenzo-1,2,3-dithiazolium-tetrabromoborat 37b

Zu einer bei -180°C erstarrten Lösung aus 1.33 g (4.1 mmol) 35 und 25 ml n-Hexan werden 1.03 g (4.1 mmol)BBr_3 kondensiert. Nach Auftauen auf 20°C wird 24 h gerührt, filtriert und der Niederschlag in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst. Nach Dekantieren von wenig Ungelöstem kann das Produkt mit Hexan ausgefällt werden. Ausbeute : 0.92 g (1.5 mmol , 38%)

$C_{14}H_{20}BBr_4NS_2$ (596.89) 37b Fp.: 159°C (Zers.)
Gef.: C 28.8 H 3.6 Br 51.6 N 2.2 S 10.7
Ber.: C 28.17 H 3.37 Br 53.55 N 2.34 S 10.74
^{11}B-NMR(CH_2Cl_2,C_6D_6) : - 23.74 ,s (F_3B-O(CH_2CH_3)$_2$ ext. Stand.)
^{1}H-NMR(CH_2Cl_2) : 1.56 (s, 9H, Me-H), 1.71 (s, 9H, Me-H),
8.16 (m, 1H, Phenyl-H), 8.78 (m, 1H, Phenyl-H)
IR : s. Tab. 27

Darstellung von 4,6-Di-t.-butylbenzo-1,2,3-dithiazolium-tribromid 37c

In einer Glasdruckapparatur werden bei -78°C zu 0.22 g (0.7 mmol) 35 10 ml SO_2 und 0.17 g (0.7 mmol) BBr_3 kondensiert. Es wird 24 h bei 20°C gerührt, von wenig Ungelöstem filtriert und das SO_2 abgezogen. Der Rückstand wird in CH_2Cl_2 gelöst, und das Produkt bei -15°C kristallisiert. Ausbeute : 0.16 g (0.3 mmol , 46%).

$C_{14}H_{20}Br_3NS_2$ (506.17) 37c Fp.: 188°C (80-90°C Zers.)
Gef.: C 32.7 H 4.0 Br 47.9 S 10.1
Ber.: C 33.22 H 3.98 Br 47.36 S 12.66
^{1}H-NMR(SO_2) : 1.55 (s, 9H, Me-H), 1.72 (s, 9H, Me-H), 8.2 (d, J = 2 Hz, 1H, Phenyl-H), 8.7 (d, J = 2 Hz, 1H, Phenyl-H)
IR : s. Tab. 27

Darstellung von 4,6-Di-t.-butylbenzo-1,2,3-dithiazolium-hexachloroantimonat 37d

Zu 0.24 g (0.8 mmol) 37 in 10 ml CH_2Cl_2 tropfen bei 0°C 0.24 g (0.8 mmol) $SbCl_5$ in 10 ml CH_2Cl_2. Nach 2 h Rühren bei 20°C wird i. Vak. eingeengt . Der Rückstand ist analysenrein. 37d kristallisiert aus CH_2Cl_2/ n-Hexan (1:1). Ausbeute : 0.44 g (0.7 mmol , 92%).

$C_{14}H_{20}Cl_6NS_2Sb$ (600.71) 37d Fp.: 206°C (Zers.)
Gef.: C 28.1 H 3.3 Cl 35.2
Ber.: C 27.96 H 3.32 Cl 35.45
^{1}H-NMR(CH_2Cl)$_2$: 1.56 (s, 9H, Me-H), 1.72 (s, 9H, Me-H), 8.2 (m, 1H, Phenyl-H), 8.7 (m, 1H, Phenyl-H)
IR : s. Tab. 27

Darstellung von 4,6-Di-t.-butylbenzo-1,2,3-dithiazolium-hexafluoroarsenat 37e

In einer Glasdruckapparatur werden zu 0.6 g (2 mmol) 35 und 0.59 g (2 mmol) $AgAsF_6$ etwa 20 ml SO_2 kondensiert. Nach 2 h

Rühren bei 20°C wird dekantiert, das SO_2 i. Vak. abgezogen und der schaumige Rückstand dreimal mit CH_2Cl_2/n-Hexan (2:1) versetzt, bei tiefen Temperaturen aufbewahrt und von ausfallenden braunen Niederschlägen filtriert. Nach erneutem Einengen i. Vak. ist 37e analysenrein. Ausbeute : 0.7 g (1.5 mmol , 77%).

$C_{14}H_{20}AsF_6NS_2$ (454.43) 37e Fp.: 174°C (Zers.)
Gef.: C 35.7 H 4.5 F 25.6
Ber.: C 36.97 H 4.40 F 24.97
^{1}H-NMR(CH_2Cl_2) : 1.57 (s, 9H, Me-H), 1.73 (s, 9H, Me-H), 8.2 (d, J = 2 Hz, 1H, Phenyl-H), 8.7 (d, J = 2 Hz, 1H, Phenyl-H)
^{19}F-NMR(CH_2Cl_2) : -63.3 (breit)
IR : s. Tab. 27
MS : s. Tab. 25

Darstellung von 4,6-Di-t.-butylbenzo-1,2,3-dithiazolium-trifluoromethylsulfonat 37f

Zu 0.43 g (1.7 mmol) $Ag^+CF_3SO_3^-$ in 30 ml Ether werden 0.5 g (1.7 mmol) 37 portionsweise zugesetzt. Nach 0.5 h werden noch 20 ml CH_2Cl_2 zugetropft und weitere 24 h gerührt. Die Lösung wird filtriert, eingeengt, der Rückstand mit wenig CH_2Cl_2 gelöst, und das gelbe Produkt mit Petrolether ausgefällt. Ausbeute : 0.6 g (1.4 mmol , 86%).

$C_{15}H_{20}F_3N_1O_3S_3$ (415.51) 37f Fp.: 216°C (126°C schwarz)
Gef.: C 45.4 H 5.7 S 21.8
Ber.: C 43.35 H 4.85 S 23.15
^{1}H-NMR(CH_2Cl_2) : 1.53 (s, 9H, Me-H), 1.69 (s, 9H, Me-H) 8.1 (m, 1H, Phenyl-H), 8.75 (m, 1H, Phenyl-H)
^{19}F-NMR(CH_2Cl_2) : +85
IR : s. Tab. 27

Darstellung von N-(4,6-Di-t.-butyl-2-oxo-3,5-dicyclohexadien-1-imino)aminochloroselenan 38a

5 g (19.1 mmol) 32 und 6.34 g (38.2 mmol) $SeOCl_2$ werden in 80 ml Toluol 2 h gekocht. Nach Abkühlen wird von Se_8 und 32a

filtriert, eingeengt und mit 10 ml MeOH aufgenommen. Nach Filtrieren wird bei -15°C kristallisiert. Das Rohprodukt wird dreimal aus wenig Methanol umkristallisiert. Ausbeute : 0.7 g (2.1 mmol, 11%).

$C_{14}H_{20}ClNOSe$ (332.73) 38a Fp.: 133°C
Gef.: C 49.1 H 5.8 Cl 10.1
Ber.: C 50.53 H 6.05 Cl 10.65
^{1}H-NMR(CH_2Cl_2) : 1.4 (s, 9H, Me-H), 1.6 (s, 9H, Me-H), 7.2 (d, J = 2 Hz, 1H, Phenyl-H), 7.4 (d, J = 2 Hz, 1H, Phenyl-H)
^{77}Se-NMR(CH_2Cl_2,$CDCl_3$) : +77.7
IR : s. Tab. 28
MS : s. Tab. 26

Darstellung von 5,6-Dimethylbenzo-2,1,3-selenadiazol 40

3.66 g (26.9 mmol) 4,5-Dimethyl-1,2-phenylendiamin und 4.45 g (26.9 mmol) $SeOCl_2$ werden 10 h in 80 ml Toluol gekocht. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand dreimal aus Ethanol umkristallisiert. Ausbeute : 3.5 g (16.6 mmol , 62%).

$C_8H_8N_2Se$ (211.12) 39 Fp.: 139°C
Gef.: C 45.2 H 4.2 N 11.1
Ber.: C 45.51 H 3.82 N 13.27
^{1}H-NMR(CH_2Cl_2) : 2.3 (s, 6H, Me-H), 7.6 (m, 2H, Phenyl-H)
^{77}Se-NMR(CH_2Cl_2,$CDCl_3$) : +157
IR : s. Tab. 28
MS : s. Tab. 26

Darstellung von N,N'-Bis(2,4-di-t.-butyl-6-methylphenyl)-schwefeldiimid 42

0.48 g (2.3 mmol) PCl_5 und 0.65 g (2.3 mmol) 36 werden bei 20°C 24 h gerührt. Es wird filtriert, eingeengt, mit wenig Ethanol aufgenommen, von Schwefel abdekantiert und bei -15°C kristallisiert. Ausbeute : 0.2 g (0.4 mmol , 37%).

$C_{30}H_{46}N_2S$ (466.77) 42 Fp.: 121°C
^{1}H-NMR($CDCl_3$) : 1.28 (s, 36H, Me-H), 2.25 (s, 6H, Me-H), 7.0 (d, J = 2 Hz, 1H, Phenyl-H), 7.55 (d, J = 2 Hz, 1H, Phenyl-H)

IR : 1599 st, 1480 st, 1460 sst,N, 1411 m, 1390 m, 1379,m,N, 1361 sst, 1310 m, 1281 st, 1269 st, 1240 sst, 1202 m, 1170 m, 1052 m, 941 m, 900 m, 872 st, 758 st, 670 m, 650 m, 548ccm^{-1}

MS(FI) : m/e = 549 (Ar-N=S, 78%), 217 (Ar-N, 100%) Ar =

Darstellung von 43

Zu 0.7 g (2.2 mmol) 35 in 30 ml CH_2Cl_2 tropfen bei -78°C 0.65 g (2.2 mmol) $SbCl_5$ in 10 ml CH_2Cl_2 . Nach 2 h bei Raumtemperatur wird i. Vak. eingeengt, in 20 ml THF aufgenommen und erneut eingeengt. Es verbleibt ein orangener, analysenreiner Schaum. Ausbeute : 1.1 g (1 mmol , 96%).

$(C_{14}H_{20}Cl_4NS_2Sb)_2$ (1060.01) 43 Fp.: 81°C
Gef.: C 31.3 H 4.0 Cl 27.1 N 2.5 S 11.7
Ber.: C 31.72 H 3.80 Cl 26.75 N 2.64 S 9.07
^{1}H-NMR(CH_2Cl_2) : 1.55 (s, 18H, Me-H), 1.71 (s. 18H, Me-H), 8.13 (d, J = 2 Hz, 1H, Phenyl-H), 8.83 (d, J = 2 Hz, 1H, Phenyl-H)
Molekulargewichtsbestimmung (kryosk.,CH_2Cl_2) : MG = 1200
IR : s. Tab. 27

Raman : 1585 m, 1505 st, 1394 s, 1367 s, 1332 st, 1096 st, 1021 s, 956 m, 941 s, 933 s, 811 sst, 621 st, 551 s, 540 s, 521 m, 488 st, 468 s, 412 m, 302 m, 340 st, 280 s, 145 m, 128 cm^{-1} m (keine sehr schwachen Banden angegeben)
MS : s. Tab. 25

Darstellung von Bis(2-thionylimino-3,5-di-t.-butylphenyl)disulfan 44a

a) 1.34 g (3.8 mmol) 23 und 1.15 g (3.8 mmol) 37 werden in 30 ml CH_3CN 5 h gekocht. Nach dem Abkühlen scheiden sich aus der dunkelroten Lösung 0.28 g $Ph_3P{=}NH_2^+Cl^-$ ab, die filtriert werden. Das Filtrat wird 24 h in Gegenwart von Luftsauerstoff ($CaCl_2$-Trockenrohr) gerührt, anschließend auf 10 ml eingeengt und vom gelben Niederschlag filtriert. Dieser wird aus wenig CH_3CN umkristallisiert. Ausbeute : 0.3 g (0.5 mmol , 38%).
b) 1.2 g (4 mmol) 37 in 20 ml CH_2Cl_2 tropfen bei 0°C zu 0.73 g (4 mmol) Natrium-hexamethyldisilazan. Die dunkelrote Lösung wird 24 h bei 20°C gerührt, eingeengt und der ölige Rückstand mit 30 ml CH_3CN aufgenommen. Nach Dekantieren von NaCl wird in

Gegenwart von Luftsauerstoff gerührt und wie bei a) aufgearbeitet. Ausbeute 0.35 g (0.6 mmol , 31% bez. auf 37).

$C_{28}H_{40}N_2O_2S_4$ (564.88) 44a Fp.: 134°C
Gef.: C 62.7 H 7.2 N 4.9 S 22.8
Ber.: C 59.53 H 7.13 N 4.95 S 22.70
^{1}H-NMR(CH_2Cl_2) : 1.22 (s, 18H, Me-H), 1.36 (s, 18H, Me-H), 7.38 (d, J = 2 Hz, 2H, Phenyl-H), 7.53 (d, J = 2 Hz, 2H, Phenyl-H)
IR : s. Tab. 26
MS : s. Tab. 27

Darstellung von 2,4,6-Tri-t.-butyl-N-(2,4,6-tri-t.-butylbenzo--1,2,3-dithiazol-2-yl)anilin 45

Zu einer aus 0.54 g (2.1 mmol) 32 und 2.1 mmol Butyllithium in 30 ml Ether bei -78°C in situ erzeugten Suspension von 32b werden nach Zugabe von 100 ml n-Hexan und Abziehen des Ethers bei 0°C 0.65 g (2.0 mmol) 37 portionsweise zugegeben. Nach 24 h Rühren wird dekantiert, eingeengt, der Rückstand mit 30 ml CH_3CN aufgenommen und das Produkt filtriert. Aus dem Filtrat kristallisiert bei -15°C weiteres 45. Ausbeute : 0.6 g (1.1 mmol , 54%).

$C_{32}H_{50}N_2S_2$ (526.89) 45 Fp.: 139°C
Gef.: C 72.3 H 9.6 N 5.3 S 12.3
Ber.: C 72.94 H 9.56 N 5.31 S 12.17
^{1}H-NMR(CH_2Cl_2) : 0.97 (s, 9H, Me-H), 1.13 (s, 9H, Me-H), 1.3 (s, 9H, Me-H), 1.38 (s, 18H, Me-H), 7.33 (m, 4H, Phenyl-H)
IR : s. Tab. 27 MS(EI) : s. Tab.25
MS(FD,CH_2Cl_2,18 mA) : m/e = 583 (100%) , 526 (M, 14%) , 516(22%)

Darstellung von 4,6-Di-t.-butylbenzo-1,2,3-thiadiazol 47

0.7 g (2.3 mmol) 37 und 2 g (14.5 mmol) N,N'-Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid werden 3 h in 30 ml Toluol gekocht. Nach dem Abziehen des Solvens und anderer flüchtiger Bestandteile wird der ölige Rückstand mit 10 ml MeOH aufgenommen,und das Produkt bei -15°C kristallisiert. Ausbeute : 0.2 g (0.8 mmol,

$C_{14}H_{20}N_2S$ (248.39) 47 Fp.: 73°C

Gef.: C 67.3 H 7.8 S 15.2
Ber.: C 67.69 H 8.11 S 12.90
^{1}H-NMR(CH_2Cl_2) : 1.36 (s, 9H, Me-H), 1.55 (s, 9H, Me-H), 7.44 (d, J=2 Hz, 1H, Phenyl-H), 7.88 (d, J=2 Hz, 1H, Phenyl-H)
IR : 3030 ss, 2980 sst,N, 2900 sst,N, 1605 m, 1525 m,b, 1460 sst,N, 1410 m, 1398 m, 1380 st,N, 1360 s, 1296 s, 1262 m, 1236 st, 1205 m, 1110 m, 1041 s, 1030 s, 1000 m, 920 st, 905 s, 868 st, 850 st, 829 sst, 795 s, 725 cm^{-1} ss,b
MS : s. Tab. 26

Darstellung von N,N'-Bis(2,6-di-t.-butyl-4-chlorophenyl)-schwefeldiimid 48

Zu einer Lösung von 0.9 g (2.9 mmol) 34 in 40 ml CH_2Cl_2 werden bei 20°C 1.2 g (5.8 mmol) PCl_5 portionsweise zugegeben. Nach 6 h Rühren und Einengen wird der Rückstand mit 50 ml warmem Methanol aufgenommen, der gelbe Niederschlag filtriert und mit Methanol gewaschen. Ausbeute : 0.45 g (0.8 mmol , 61%)

$C_{28}H_{40}Cl_2N_2S$ (507.61) 48 Fp.: 128°C
Gef.: C 65.5 H 7.1 Cl 14.5
Ber.: C 66.25 H 7.04 Cl 13.96
^{1}H-NMR(CH_2Cl_2) : 1.3 (s, 36H, Me-H), 7.4 (m, 4H, Me-H)
IR : 1596 st, 1545 s, 1460 sst,N, 1428 st, 1395 s, 1380 m,N, 1360 sst, 1299 sst, 1281 m, 1257 sst, 1223 st, 1200 s, 1122 st, 1049 st, 1019 m, 926 s, 900 s, 890 ss, 864 st, 858 st, 798 m, 763 s, 750 cm^{-1} m
MS(EI , >200m/e) : 506 (M , 8%), 471 (M -Cl, 10%), 269 (Ar-NS, 48%), 254 (Ar-NS -Me, 10%), 237 (Ar-N, 34%), 222 (Ar-N -Me, 43%), 57 (Me_3C, 100%)
MS(FI) : m/e = 506 (M, 100%), 508 (78%) , 510(7%)

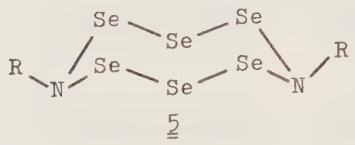
Darstellung von 49

Zu 0.48 g (1.4 mmol) 38a in 10 ml CH_2Cl_2 tropfen bei -78°C 0.43 g (1.4 mmol) $SbCl_5$ in 10 ml CH_2Cl_2. Nach 2 h bei 20°C wird filtriert und aus dem Filtrat bei -15°C kristallisiert. Ausbeute : 0.8 g (1.3 mmol , 88%).

$C_{14}H_{20}Cl_6NOSbSe$ (631.74) 49 Fp.: 141°C
Gef.: C 26.7 H 3.3 Cl 34.4
Ber.: C 26.61 H 3.19 Cl 33.67
^{1}H-NMR(CD_3CN) : 1.48 (s, 9H, Me-H), 1.63 (s, 9H, Me-H), 7.38 (d, J = 2 Hz, 1H, Phenyl-H), 7.48 (d, J = 2 Hz, 1H, Phenyl-H)
^{77}Se-NMR($CHCl_3$,$CDCl_3$) : +294
MS(FD , $CHCl_3$) : m/e = 368 (38a +Cl , 8%), 333 (38a , 100%)
IR : s. Tab. 28

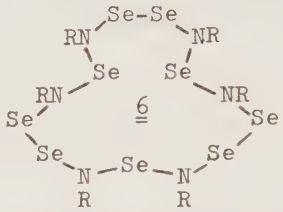
6. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit konnten eine Reihe neuer, stabiler Se-N-Verbindungen synthetisiert werden. Bei der Reaktion von $Me_3C-N(SiMe_3)Li$ mit Se_2Cl_2 oder $SeOCl_2$ entstehen die acht- und fünfzehngliedrigen Ringe 5 und 6 .



5

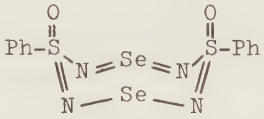
R = $-CMe_3$



6

Die analoge Umsetzung des 1-Adamantylaminderivates führt zu 8 ($(AdNSe_2)_x$), dessen Ringgröße jedoch nicht bestimmt werden konnte. 5, 6 und 8 sind die ersten, luftstabilen, nicht explosiven Se-N-Cyclen. Die Stabilität wird auf die sperrigen Substituenten zurückgeführt.

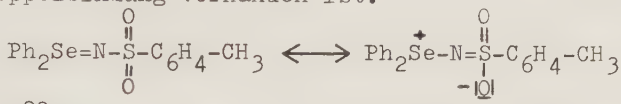
Se_2Cl_2 und $SeOCl_2$ reagieren mit N,N'-disilyliertem Carbodiimid, Schwefeldiimid, S,S-Dimethylschwefeldiimid und N,N-disilyliertem Amino-Se-phenylselenan zu unlöslichen, amorphen, explosiven Feststoffen, die aus Sicherheitsgründen nicht eindeutig charakterisiert werden konnten. $SeOCl_2$ reagiert mit N,N-disilyliertem Amino-S-phenylsulfan zu 12 , das formal als Derivat des unbekannten $Se_2S_2N_4$ aufgefaßt werden kann.



12

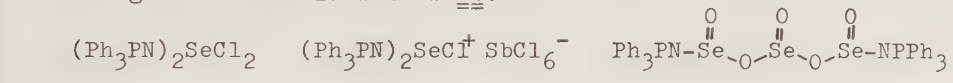
Die Cyclen 5, 6 und 8 zeigen, obwohl keine Doppelbindungsanteile vorliegen, starke Absorptionen um 900 cm^{-1} , in einem Bereich also, in dem die ν(Se=N) von Selen(di)imiden (R = Acyl, Sulfonyl) oft berichtet wird. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit konnte durch IR-Spektren-Diskussion der bekannten N,N'-Ditosylselendiimid und N-Tosyl-Se,Se-phenylselenimid 20 sowie der neu dargestellten $TiCl_4$- und Norbornadien-Addukte gezeigt werden, daß diese Interpretationen wahrscheinlich korrigiert werden müssen. Außerdem zeigte die Röntgenstrukturanalyse von

20, daß die Ylid-Struktur vorliegt, und demzufolge keine Se-N-Doppelbindung vorhanden ist.



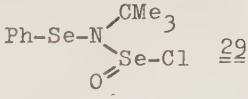
20 Ylen Ylid

Durch Reaktion von $Ph_3PNSiMe_3$ mit $SeOCl_2$ oder Se_2Cl_2 entsteht das Dichlorodiaminoselenan 25, dessen große Stabilität auf Elektronendelokalisation über die Phosphoraniminoliganden zurückgeführt wird. Die analoge Umsetzung mit SeO_2 ergibt kein Insertionsprodukt oder Diaminoselenoxid, sondern ein Diaminoderivat der Triselenigensäure 27. 25 reagiert mit $SbCl_5$ unter Bildung des Selenoniumsalzes 26.



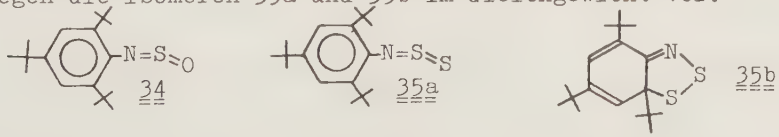
25 26 27

In der Umsetzung von Ph-Se-N(CMe_3)($SiMe_3$) mit $SeOCl_2$ oder Se_2Cl_2 wird unter verschiedenen Reaktionsbedingungen Ph_2Se_2, Me_3SiCl und 5 gebildet. Mit $SeOCl_2$ im Molverhältnis 2:1 kann das Zwischenprodukt 29 isoliert werden.



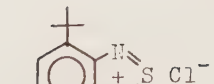
29

Bekannt waren die Reaktionen des Tri-t.-butylanilin 32 mit S_2Cl_2 und $SOCl_2$ unter schonenden Bedingungen. Es entstehen das Thiosulfinylanilin 35 und das Sulfinylanilin 34. In Lösung liegen die Isomeren 35a und 35b im Gleichgewicht vor.

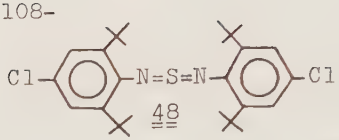


34 35a 35b

32 reagiert mit überschüssigem $SOCl_2$ in siedendem Toluol ebenfalls zu 34, während mit S_2Cl_2 das Benzodithiazoliumchlorid 37 entsteht. Dieses ist auch das Produkt der Umsetzung von 35 mit PCl_5. Die analoge Cyclisierung von 34 mit PCl_5 gelingt nicht; es wird das Schwefeldiimid 48 isoliert.

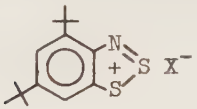


37



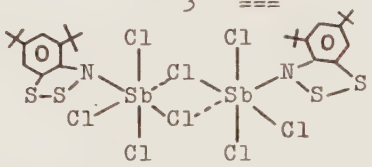
48

Ausgehend von 37 und 35 wurden die Benzodithiazoliumsalze 37b-f dargestellt. Die Stabilität dieser Verbindungen hängt vom Anion ab. 35 reagiert mit $SbCl_5$ nicht zu dem Benzodithiazolium-tetrachloroantimonat 37a, sondern zu dem Dimeren 43;obwohl es keinen salzartigen Charakter besitzt, liegt wahrscheinlich trotzdem ein Benzodithiazolring vor.

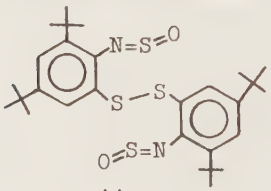


X = $SbCl_4^-$: 37a X = $SbCl_6^-$: 37d
X = BBr_4^- : 37b X = AsF_6^- : 37e
X = Br_3^- : 37c X = $CF_3SO_3^-$: 37f

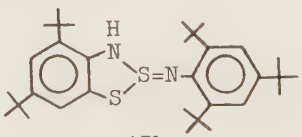
43 :



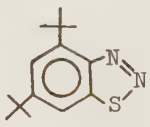
37 reagiert mit $NaN(SiMe_3)_2$ oder $Ph_3PNSiMe_3$ in Gegenwart von Luftsauerstoff zum Disulfan 44a. Keine Ringöffnung wird in der Umsetzung von 37 mit lithiiertem Tri-t.-butylanilin beobachtet, da das Benzodithiazolin 45 isoliert wird. Mit überschüssigem $Me_3Si-N=S=N-SiMe_3$ gelingt der Austausch eines Schwefelatoms gegen ein Stickstoffatom, und es entsteht das Benzothiadiazol 47 . Die Substitution eines Schwefelatoms gegen ein Selenatom gelingt nicht.



44a



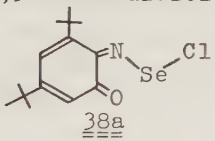
45b



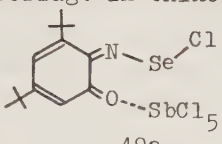
47

Wesentlich anders als S_2Cl_2 oder $SOCl_2$ reagieren Se_2Cl_2, $SeCl_4$ oder $SeOCl_2$ mit Tri-t.-butylanilin. Während mit den Selenhalogeniden quantitativ Selen abgeschieden wird, entsteht mit $SeOCl_2$ das Azachinon 38a . 38a reagiert mit $SbCl_5$ zu einem 1:1-Addukt 49 und nicht zu einem Benzooxaselenazolium-hexa-

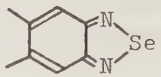
chloroantimonat. Ein Vergleich der ^{77}Se-NMR-Daten von 38a und von 5,6-Dimethylbenzo-2,1,3-selenadiazol 40 zeigt, daß Benzo-2,1,3-selenadiazole bevorzugt in chinoider Struktur vorliegen.



38a



49a

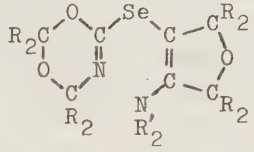


40a

Zusätzlich konnte in dieser Arbeit durch Umsetzung von Ph_2Se_2 mit $AgAsF_6$ der Komplex $(Ag_2(Ph_2Se_2)_4)^{2+}(AsF_6^-)_2$ 30 synthetisiert werden. 30 enthält einen Ag_2Se_4-Ring.

Weiterhin konnte in der Reaktion von $Se(CN)_2$ mit Hexafluoraceton in Gegenwart von wenig Triethylamin gezeigt werden, daß $Se(CN)_2$ präparativ nutzbar ist. Allerdings kommt es nicht zur Knüpfung einer Se-N-Bindung. In geringer Ausbeute wird das Selenan 31 isoliert, in dem überraschend der Katalysator miteingebaut ist. Dabei wird ein Ethylrest vollständig dehydriert.

31 :



R = $-CF_3$

R' = $-CH_2CH_3$

5, 6, 20, 25, 30, 31, 37d, 38a und 44a wurden röntgenstrukturanalytisch untersucht. Folgende Se-N-Abstände wurden gefunden:

Verbindung:	5	6	20	25	38a	Se_4N_4	Se-N$_{ber.}$	Se=N$_{ber.}$
Se-N (pm) :	184	184	178.9	174	176.6	178	186	164

Soweit es die Löslichkeiten der Substanzen erlaubten, wurden erstmals ^{77}Se-NMR-Daten von Se-N-Verbindungen bestimmt. Sie sind relativ zu Se-organischen Verbindungen tieffeldverschoben:

Verbindung:	$Ph_3PNSeCl_3$	26	29	20	38a	40	49	$SeOCl_2$
δ^{77}Se(ppm):	-335	-145	-33 -775	-827	+77	+157	+294	0

Erst eine reichhaltige Sammlung stabiler Se-N-Verbindungen wird es erlauben, systematische Voraussagen über Reaktionsmechanismen, Koordinations- oder Oxidationszahlen zu treffen. In diesem Sinn hofft die vorliegende Arbeit, Perspektiven gegeben und einen Anfang gesetzt zu haben.

7. Literaturverzeichnis

1) M.E.Weeks, The discovery of the elements, 5th.ed., J.Chem.Ed., Easton Pa., (1948) 157
2) D.L.Klayman, W.H.H.Günther, Organic Selenium Compounds : Their Chemistry and Biology, Wiley&Sons, N.Y., (1973)
3) Encycl.Chem.Techn. 20, 3th.ed., Wiley&Sons, N.Y.,(1982)575
4) T.C.Stadtman, Adv. Enzymol. 48 (1979) 1
5) J.Pinsent, Biochem. J., 57 (1954) 10
6) T.C.Stadtman, Ann. Rev. Biochem. 49 (1980) 93
7) C.C.Clayton, C.A.Baumann, Cancer Research 9 (1949) 575
8) a) G.N.Schrauzer, Bioinorg. Chem. 5 (1976) 275 b) G.N. Schrauzer, K.Kuehn, D.Hamm, Biol. Trace Elem. Res. 3 (1981) 185 c) G.N.Schrauzer, GDCh-Vortrag am 25.5.83, Universität Göttinge
9) G.N.Schrauzer, D.A.White, C.J.Schneider, Bioinorg. Chem. 7 (1977) 23
10) a) H.E.Ganther, Biochem. 7 (1968) 2898 und 10 (1971) 4089 b) H.E.Ganther, C.Corcoran, Biochem. 8 (1969) 2257
11) J.L.Kice, H.Slebocka-Tilk, J. Amer. Chem. Soc. 104 (1982) 7123
12) Frankf. Allg. Zeitung 201 (31.8.1983) 32
13) T.Chivers, R.T.Oakley, Topics in Current Chemistry 102(1982)117
14) H.W.Roesky, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 22 (1979) 239
15 H.Bärnighausen, T.v.Volkmann, J.Jander, Acta Cryst. 21(1966)571
16) V.Kocman, J.Rucklidge, Acta Cryst. B30 (1974) 6
17) O.J.Scherer, Organomet. Chem. Rev. 3 (1968) 309
18) A.Gregory, J.Pharm. 21 (1835) 315 und 22 (1835) 301
19) F.Wöhler, R.Espenschied, Liebigs Ann. 109 (1859) 375
20) J.Jander, V.Doetsch, Chem. Ber. 93 (1960) 561
21) D.Clark, J. Chem. Soc. (1952) 1615
22) G.Wolmershäuser, C.R.Brulet, G.B.Street, Inorg. Chem. 17 (1978) 3586
23) H.Garcia-Fernandez, Bull. Soc. Chim. France (1973) 1210
24) a) C.M.Mikulski, P.J.Russo, M.Saran, A.G.MacDiarmid, A.F. Garito, A.J.Heeger, J. Amer. Chem. Soc. 97 (1975) 6358 b) M.W.R.Witt, W.I.Bailey Jr., R.J.Lagow, J. Amer. Chem. Soc. 105 (1983) 1668 c) G.B.Street, R.L.Bingham, J.I. Crowley, J.Kuyper, J. Chem. Soc. Chem. Comm. (1977) 464
25) J.Passmore, M.N.S. Rao, J. Chem. Soc. Chem. Comm. (1980) 1268
26) F.A.Kennett, G.K.Maclean, J.Passmore, M.N.S.Rao, J. Chem. Soc. Dalton (1982) 851

27) a) K.Dostal, L.Zborilova, Z.Chem. 4 (1964) 352 b) A.Engelbrecht, F.Clementi, Monatshefte Chemie 92 (1961) 553
28) A.Engelbrecht, F.Clementi, Monatshefte Chemie 92 (1961) 570
29) A.Engelbrecht, Monatshefte Chemie 92 (1961) 1273
30) K.Dostal, J.Krejci, Z. Anorg. Allg. Chem. 296 (1958) 29
31) K.Dostal, L.Zborilova, Z. Anorg. Allg. Chem. 316 (1962) 335
32) J.K.Fawcett, V.Kocman, S.C.Nyburg, R.J.O Brien, J. Chem. Soc. Chem. Comm. (1969) 1198
33) D.Bielefeldt, A.Haas, Chem. Ber. 116 (1983) 1257
34) H.W.Roesky, K.L.Weber, J.W.Bats, Chem. Ber. (1984) im Druck
35) J.Goubeau, U.Weser, Z. Anorg. Allg. Chem. 319 (1963) 276
36) H.W.Roesky, M.Thomas, J.Schimkowiak, P.G.Jones, W.Pinkert, G.M.Sheldrick, J. Chem. Soc. Chem. Comm. (1982) 895
37) W.I.Gordon, H.G.Heal, J. Inorg. Nucl. Chem. 32 (1970) 1863
38) R.C.Brastedt, J.S.Pond, Inorg. Chem. 4 (1965) 1163
39) R.P.Bush, N.C.Lloyd, C.A.Pearce, J. Chem. Soc. Chem. Comm. (1967) 1270
40) B.Krebs, M.Hein, M.Diehl, H.W.Roesky, Angew. Chem. 90(1978)825
41) M.Diehl, Dissertation, Frankfurt am Main 1978
42) a) P.Cherin, P.Unger, Acta Cryst. B38 (1972) 313
b) O.Foss, V.Janickis, J. Chem. Soc. Dalton (1980) 624
43) O.Foss, V.Janickis, J. Chem. Soc. Dalton (1980) 620
44) O.Foss, V.Janickis, J. Chem. Soc. Dalton (1980) 628
45) L.Pauling, The Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press (1960)
46) R.Appel, M.Montenarh, Chem. Ber. 111 (1978) 759
47) N.Ya.Derkach, N.P.Smetakina, Zh. Obshch. Khim. 34 (1964) 3613
48) H.W.Roesky, Angew. Chem. 91 (1979) 112
49) O.J.Scherer, J.Wokulat, Z. Anorg. Allg. Chem. 357 (1968) 92
50) C.K.Barker, A.W.Cordes, J.L.Margrave, J.Phys.Chem. 69(1965)334
51) M.M.Labes, P.Love, L.F.Nichols, Chem. Rev. 79 (1979) 1
52) N.Burford, T.Chivers, P.W.Codding, R.T.Oakley, Inorg. Chem. 21 (1982) 982
53) I.Ernest, W.Holick, G.Rihs, D.Schomburg, G.Shoham, D.Wenkert, R.B.Woodward, J. Amer. Chem. Soc. 103 (1981) 1540
54) A.J.Banister, J.S.Padley, J. Chem. Soc. A (1967) 1437
55) H.Garcia-Fernandez, Compt. rend. 2522 (1961) 411
56) R.J.Gillespie, J.P.Kent, J.S.Sawyer, Inorg. Chem. 20(1981)4053

57) K.Ambrosius, Dissertation, Frankfurt am Main 1978
58) T.Kitazume, J.M.Shreeve, Inorg. Chem. 16 (1977) 2040
59) W.McFarlane, R.J.Wood, J. Chem. Soc. Dalton (1972) 1397
60) D.H.Williams, I.Fleming, Spektroskopische Methoden in der organsichen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart (1971)
61) a) T.Birchall, R.J.Gillespie, S.L.Vekris, Can. J. Chem. 43 (1965) 1672 b) M.Lardon, J. Amer. Chem. Soc. 92 (1970) 5063
62) a) V.B.Valeev, G.A.Kalabin, D.F.Kushnarev, Zh. Org. Khim. 16 (1980) 2482 b) W.McFarlane, J.A.Nash, J. Chem. Soc. Chem. Comm. (1969) 913 c) W.McFarlane, D.S.Rycroft, J. Chem. Soc. Chem. Comm. (1972) 902 d) G.A.Kalabin, D.F. Kushnarev, L.M.Kataeva, L.V.Kashurnikova, R.I.Vinokurova, Zh. Org. Khim. 14 (1978) 2478
63) a) W.Gombler, Z. Anorg. Allg. Chem. 36B (1981) 1561 c) E.W. Abel, K.Orrell, A.W.Platt, J. Chem. Soc. Dalton (1983) 2345 c) W.H.Pan, J.P.Fackler Jr., J. Amer. Chem. Soc. 100 (1978) 5783 d) R.Keat, D.S.Rycroft, D.G.Thompson, Org. Magn. res. 12 (1979) 391 e) I.J.Colquhoun, W.McFarlane, J. Chem. Soc. Dalton (1982) 1915
64) R.C.Fort, P.v.R.Schleyer, J. Org. Chem. 30 (1965) 789
65) V.Horn, R.Paetzold, Z. Anorg. Allg. Chem. 404 (1974) 213
66) R.Paetzold, K.Dostal, A.Ruzicka, Z. Anorg. Allg. Chem. 348 (1966) 1
67) a) Yu.A.Nuzhdina, Yu.P.Egorov, N.Ya.Derkach, Teor. Eksp. Khim. 10 (1974) 473 b) Yu.A.Nuzhdina, Yu.P.Egorov, N.Ya.Derkach, Teor. Eksp. Khim. 11 (1975) 605
68) R.Paetzold, E.Rönsch, Spectrochim. Acta 26A (1970) 569
69) a) L.A.Bellamy, R.L.Williams, J. Chem. Soc. (1957) 863 b) N.B.Colthup, L.H.Daly, S.E.Wiberley, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Academic Press, N.Y., (1964)
70) E.Pretsch, T.Clerc, J.Seibl, W.Simon, Tabellen zur Strukturaufklärung organ. Verbindungen mit spektroskopischen Methoden, Springer-Verlag (1976)
71) A.Baroni, Chem. Abstr. 27 (1933) 1870
72) N.Ya.Derkach, G.G.Barashenkov, Zh. Org. Khim. 12 (1976) 2484

73) N.Ya.Derkach, G.G.Barashenkov, E.S.Levchenko, Zh. Org. Khim. 18 (1982) 964
74) N.Ya.Derkach, G.G.Barashenkov, E.S.Levchenko, Zh. Org. Khim 15 (1979) 1547
75) N.Ya.Derkach, G.G.Barashenkov, E.I.Slyusarenko, Zh. Org. Khim. 18 (1982) 70
76) K.B.Sharpless, T.Hori, L.K.Truesdale, C.O.Dietrich, J. Amer. Chem. Soc. 98 (1976) 269
77) K.B.Sharpless, S.P.Singer, J. Org. Chem. 41 (1976) 2504
78) a) K.Vrieze, G.v.Koten, Rec. Rev. 99 (1980) 145 b) J.Kuyper, K.Vrieze, J. Organomet. Chem. 86 (1975) 127 c) R.G.Severson, T.W.Leung, A.Wojcicki, Inorg. Chem. 19 (1980) 915
79) D.Spinelli, G.Manko, Chem. Abstr. 58 (1963) 4457
80) D.Hellwinkel, G.Fahrbach, Liebigs Ann. Chem. 715 (1968) 68
81) N.Ya.Derkach, T.V.Lyapina, N.A.Pasmurtseva, Zh. Org. Khim. 10 (1974) 807
82) S.Oae, M.Fukumara, N.Furukawa, Phosph. Sulf. 10 (1981) 153
83) N.Ya.Derkach, N.A.Pasmurtseva, Zh. Org. Khim. 9 (1973) 1414
84) Ya.G.Balon, E.S.Levchenko, Zh. Org. Khim. 3 (1967) 777
85) N.Ya.Derkach, N.A.Pasmurtseva, T.V.Lyapina, E.S.Levchenko, Zh. Org. Khim. 10 (1974) 1873)
86) S.Tamagaki, S.Oae, K.Sakaki, Tetr. Lett. 9 (1975) 649
87) N.N.Magdesieva, R.A.Kyandzhetsian, O.A.Rakitin, Zh. Org. Khim. 12 (1976) 36
88) S.Tamagaki, K.Sakaki, Chem. Lett. (1975) 503
89) N.Ya.Derkach, T.V.Lyapina, G.G.Barashenkov, Zh. Org. Khim. 15 (1979) 879
90) N.Ya.Derkach, N.P.Tishchenko, V.G.Voloshchuk, Zh. Org. Khim. 14 (1978) 958
91) W.Wucherpfennig, G.Kresze, Tetr. Lett. 15 (1966) 1671
92) H.Siebert, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganschen Chemie, Springer-Verlag (1966)
93) H.Hartl, P,Huppmann, D.Lentz, K.Seppelt, Inorg. Chem. 22 (1983) 2183
94) J.S.Thrasher, K.Seppelt, Z. Anorg. Allg. Chem. 507 (1983) 7
95) U.Seseke, Diplomarbeit, Göttingen 1983
96) H.W.Roesky, K.L.Weber, U.Seseke, M.Noltemeyer, G.M. Sheldrick, Chem. Ber. in Vorbereitung
97) U.Seseke, Priv. Mitteilung

98) G.G.Barashenkov, N.Ya.Derkach, Zh.Obshch.Khim. 48 (1978) 1110
99) C.W.Christensen, Chem. Abstr. 49 (1955) 662
100) R.Paetzold, E.Rönsch, Z. Anorg. Allg. Chem. 338 (1965) 22
101) B.Krebs, A.Schäffer, M.Hucke, Z. Naturf. 37b (1982) 1410
102) R.Paetzold, S.Borek, E.Wolfram, Z. Anorg. Allg. Chem. 353 (1967) 53
103) E.Lindner, U.Ansorge, Chem. Ber. 111 (1978) 2455
104) A.Kalman, B.Duffin, A.Kucsman, Acta Cryst. B27 (1971) 586
105) M.Becke-Goehring, Ergebnisse und Probleme der Chemie der S-N-Verbindungen, Springer-Verlag, Berlin (1957)
106) J.D.McCullough, R.E.Marsh, Acta Cryst. 3 (1950) 41
107) C.K.Jorgensen, Inorg. Chim. Acta Rev. 2 (1968) 65
108) A.J.Canty, A.J.Carty, S.F.Kalone, J. Inorg. Biochem. 19 (1983) 133
109) V.Kollonitsch, C.H.Kline, Ind. Eng. Chem. 55 (1963) 18
110) M.Thomas, Dissertation, Frankfurt am Main 1983
111) H.W.Roesky, M.Thomas, J.Schimkowiak, M.Schmidt, M.Noltemeyer, G.M.Sheldrick, J. Chem. Soc. Chem. Comm. (1982) 790
112) H.W.Roesky, M.Thomas, H.G.Schmidt, W.Clegg, M.Noltemeyer, G.M.Sheldrick, J. Chem. Soc. Dalton (1983) 405
113) R.Mews, J. Chem. Soc. Chem. Comm. (1979) 278
114) H.W.Roesky, M.Thomas, P.G.Jones, W.Pinkert, G.M.Sheldrick, J. Chem. Soc. Dalton (1983) 1211
115) E.Peymann, Priv. Mitteilung
116) H.Hofmann, P.G.Jones, M.Noltemeyer, E.Peymann, W.Pinkert, H.W.Roesky, G.M.Sheldrick, J. Organomet. Chem. 249 (1983) 97
117) H.W.Roesky, T.Gries, P.G.Jones, K.L.Weber, G.M.Sheldrick, J. Chem. Soc. Dalton (1984) im Druck
118) D.J.Cram, Science 219 (1983) 1177
119) H.W.Roesky, H.Djarrah, J.Lucas, M.Noltemeyer, G.M.Sheldrick, Angew. Chem. 95 (1983) 1029
120) H.W.Roesky, J.Lucas, K.L.Weber, H.Djarrah, E.Egert, M.Noltemeyer, G.M.Sheldrick, Chem. Ber. in Vorbereitung
121) S.Hauge, Acta Chem. Scand. 25 (1971) 3081
122) W.Bremser, B.Franke, H.Wagner, Chem. Shift ranges in ^{13}C-NMR-spectroscopy, Verlag-Chemie, Weinheim (1982)
123) H.Bürger, J.Cichon, R.Demuth, J.Grobe, Spectroch. Acta 29A (1973) 943

124) M.E.Hermes, R.A.Braun, J. Org. Chem. 31 (1966) 2568
125) I.L.Knunyants, Yu.A.Cheburkov, V.V.Shokina, Chem. Abstr. 69 (1968) 43456
126) H.W.Roesky, N.Homsy, M.Noltemeyer, G.M.Sheldrick, Angew. Chem. in Vorbereitung
127) J.Korp, I.Bernal, J.L.Atwood, F.Calderazzo, D.Vitali, J. Chem. Soc. Dalton (1979) 1492
128) R.E.Marsh, Acta Cryst. 5 (1952) 458
129) a) J.S.Rutherford, C.Calvo, Z. Krist. 128 (1969) 229 b) H.Hoppe, Acta Cryst. 18 (1965) 259 c) M.Perez-Rodriguez, A.Lopez-Castro, Acta Cryst. 25B (1969) 532
130) M.Yoshifuji, I.Shima, N.Inamoto, J. Amer. Chem. Soc. 103 (1981) 4587 und A.H.Cowley, J.E.Kilduff, T.H.Newman, M.Pakulski, J. Amer. Chem. Soc. 104 (1982) 5820
131) R.Appel, W.Paulen, Tetr. Lett 24 (1983) 2639
132) Y.Inagaki, R.Okazaki, N.Inamoto, Bull. Chem. Soc. Jap. 52 (1979) 1998
133) Y.Inagaki, R.Okazaki, N.Inamoto, K.Yamada, Bull. Chem. Soc. Jap. 52 (1979) 2008
134) Y.Inagaki, R.Okazaki, N.Inamoto, Tetr. Lett. 51 (1975) 4575
135) F.Iwasaki, Acta Cryst. B36 (1980) 1446
136) F.Iwasaki, Acta Cryst. B35 (1979) 2099
137) Y.Inagaki, R.Okazaki, Sulfur Reports 2 (1982) 137
138) Y.G.Shermolovich, V.V.Vasilev, L.N.Markovskii, Zh. Org. Khim. 13 (1977) 727
139) K.L.Weber, Diplomarbeit, Frankfurt am Main 1980
140) D.H.R.Barton, A.G.Brewster, S.V.Ley, M.N.Rosenfeld, J. Chem. Soc. Chem. Comm. (1977) 147
141) A.Atkinson, A.G.Brewster, S.V.Ley, R.S.Osborn, D.Rogers, D.J.Williams, K.A.Woode, J. Chem. Soc. Chem. Comm. (1977) 325
142) V.G.Pesin, V.Sergeev, A.Nesterova, Khim. Geterotsikl. Soedin. 4 (1968) 95
143) V.Lazzati, Acta Cryst. 4 (1951) 193
144) F.L.Tobiason, L.Huestis, C.Chandler, S.E.Pedersen, P.Philip, J. Heterocyclic Chem. 10 (1973) 773
145) G.W.Kutney, K.Turnbull, Chem. Rev. 4 (1982) 344
146) C.L.Pedersen, Tetr. Lett. 8 (1979) 745

147) Casella&Co.(Erf. R.Herz)D.R.P. 360690(1922) , Chem. Abstr. 16 (1922) 500
148) W.K.Warburton, Chem. Rev. 57 (1957) 1011
149) R.Mayer, S.Bleisch, G.Domschke, Z. Chem. 18 (1978) 323
150) L.D.Huestis, M.L.Walsh, N.Hahn, J. Org. Chem. 30 (1965) 2763
151) Y.Inagaki, R.Okazaki, N.Inamoto, Bull. Chem. Soc. Jap. 52 (1979) 2002
152) Y.Inagaki, T.Hosogai, R.Okazaki, N.Inamoto, Bull. Chem. Soc. Jap. 53 (1980) 205
153) Y.Inagaki, R.Okazaki, N.Inamoto, Bull. Chem. Soc. Jap. 52 (1979) 3615
154) J.W.Bats, H.Fuess, K.L.Weber, H.W.Roesky, Chem Ber. 116 (1983) 1751
155) R.Appel, A.Hauss, Chem. Ber. 93 (1960) 405
156) H.W.Roesky, K.L.Weber, M.Noltemeyer, G.M.Sheldrick, Z. Naturf. (1984) im Druck
157) H.W.Roesky, R.Emmert, W.Isenberg, M.Schmidt, G.M. Sheldrick, J. Chem. Soc. Dalton (1983) 183
158) Yu.I.Akulin, B.Kh.Strelets, L.S.Efros, Khim. Geterotsikl. Soedin. 6 (1976) 849
159) L.S.Efros, B.Kh.Strelets, Yu.I.Akulin, Khim. Geterotsikl. Soedin. 10 (1976) 1361
160) a) H.Henke, E.Buschmann, H.Bärnighausen, Acta Cryst. B29 (1973) 2622 b) J.M.Le Carpentier, R.Weiss, Acta Cryst. B28 (1972) 1421 und 1430
161) J.D.Lee, M.W.R.Bryant, Acta Cryst. B25 (1969) 2094 und M.Sacerdoti, G.Gilli, P.Domiano, Acta Cryst. B31 (1975) 327
162) F.Iwasaki, Acta Cryst. B36 (1980) 1700
163) L.N.Markovskii, G.S.Fedyuk, E.S.Levchenko, Zh. Org. Khim. 8 (1972) 2075
164) a) K.Tanaka, J.M.Shreeve, J. Amer. Chem. Soc. 103 (1981)4067 b) L.Capuano, G.Urhahn, A.Willmes, Chem. Ber. 112 (1979)1012
165) G.Kresze, A.Maschke, Chem. Ber. 94 (1961) 450
166) Yu.Ya.Borovikov, E.M.Dorokhova, Yu.P.Egorov, Zh. Obshch. Khim. 45 (1975) 1103

Veröffentlichungen

1. Ein neues Onium-Salz : Synthese und Charakterisierung des Difluorophosphonium-Ions $PH_2F_2^+$
   H.W.Roesky, K.-L.Weber, J.Schimkowiak, Angew. Chem. 93 (1981) 1017
2. Synthese, Struktur und einige Eigenschaften von 1,2,3-Benzodithiazolium-Salzen
   J.W.Bats, H.Fuess, K.-L.Weber, H.W.Roesky, Chem. Ber. 116 (1983) 1751
3. Ringöffnungsreaktionen eines Benzodithiazolium-chlorids und die Röntgenstrukturanalyse von 3,3`,5,5`-Tetrakis-tert.-butyl-2,2`-bissulfinylamino-1,1`-diphenyl-disulfid
   H.W.Roesky, K.-L.Weber, M.Noltemeyer, G.M.Sheldrick, Z. Naturf. 39b (1984) 163
4. Synthesis and X-Ray Structure of $(Ag_2(Ph_2X_2)_4)(AsF_6)_2$ (X = S, Se), six-membered Silver-Sulphur and Silver-Selenium Rings
   H.W.Roesky, T.Gries, P.G.Jones, K.-L.Weber, G.M.Sheldrick, J. Chem. Soc. Dalton in press
5. $(t.\text{-}Bu)_2N_2Se_6$ und $(t.\text{-}Bu)_6N_6Se_9$: Synthese und Struktur zweier stabiler acht- bzw. fünfzehngliedriger Stickstoff-Selen-Ringe
   H.W.Roesky, K.-L.Weber, J.W.Bats, Chem. Ber. im Druck
6. Structural and NMR-Investigations on Selenium-Nitrogen-Compounds
   H.W.Roesky, K.-L.Weber, U.Seseke, M.Noltemeyer, G.M.Sheldrick, Chem. Ber. in Vorbereitung
7. Reaktionen des Hexafluoraceton mit Nitrilen der fünften und sechsten Hauptgruppe
   H.W.Roesky, J.Lucas, K.-L.Weber, H.Djarrah, E.Egert, M.Noltemeyer, G.M.Sheldrick, Chem. Ber. in Vorbereitung

Lebenslauf

Karl-Ludwig Weber

geboren am 21. September 1956 in Königstein im Taunus als dritter Sohn des Schneidermeisters Gerhardt Weber und seiner Ehefrau Margret, geb. Angerstein

ledig

1962 - 1966 : Besuch der Grundschule Mammolshain/Ts.

1966 - 1975 : Besuch der Taunusschule Königstein

6.05.1975 : Erlangung der Allgemeinen Hochschulreife

1975 - 1980 : Chemie-Studium an der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität zu Frankfurt am Main

17.04.1978 : Bestandene Diplom-Chemiker-Vorprüfung

Dez. 1979 : Mündliche Prüfungen zur Diplom-Chemiker-Hauptprüfung

Jan. 1980 - Sep. 1980 : Anfertigung der schriftlichen Diplomarbeit mit dem Thema "Reaktionen mit Schwefelimiden" unter Anleitung von Herrn Prof.Dr.H.W.Roesky

19.09.1980 : Bestandene Diplom-Chemiker-Hauptprüfung

Nov. 1980 - Dez. 1983 : Anfertigung der vorliegenden Dissertation am Anorg.-Chem.-Institut der G.-August-Universität in Göttingen unter Anleitung von Herrn Prof.Dr.H.W.Roesky

Akademische Lehrer:

Barth, Becker, Bock, Brauer, Comes, Fritz, Grabner, Hartmann, Hensen, Kessler, König, Leibfritz, Martienssen, Müser, Papula, Quinkert, Rehm, Ried, Roesky, Sterzel, Stohrer, tom Dieck, Trömel, Wilk,

Druck und Verarbeitung: copy shop, darmstadt, tel. 21353